

**Ni(0)-induzierte C-C-Verknüpfung von CO₂
mit Alkinen, Alkenen und 1,3-Dienen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

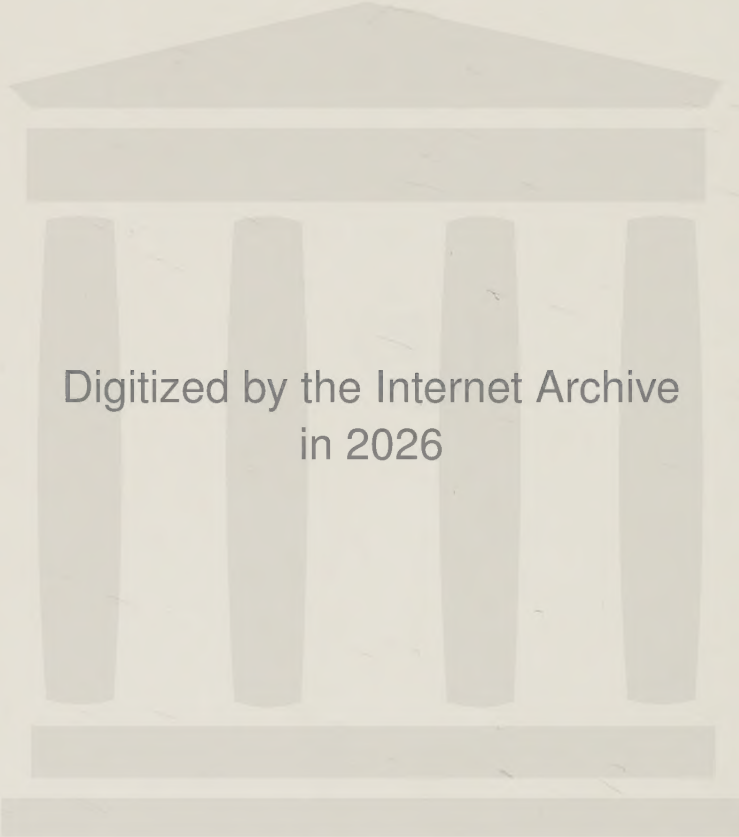
vorgelegt von Diplom-Chemiker

DIETMAR SCHAEFER

aus Nümbrecht

1984





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0066

**Ni(0)-induzierte C-C-Verknüpfung von CO₂
mit Alkinen, Alkenen und 1,3-Dienen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

DIETMAR SCHAEFER

aus Nümbrecht

1984

Milchbakterien C-Verdauung von CO₂
mit Aminosäuren, Glukose und L-Asparag

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 1984

1984

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. H. Hoberg

im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim a.d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes,

Herrn Prof. Dr. G. Wilke,

danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Hoberg

danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet,
für wertvolle Diskussionen und seine freundliche Unterstützung

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke
ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Vermessung und die wertvollen Hinweise
bei der Interpretation der Spektren und Analysen

danke ich den Herren

Dr. R. Benn, Dr. D. Henneberg,
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. R. Mynott,
Dr. G. Schomburg, Dr. K. Seevogel
und ihren Mitarbeitern.

Die vorliegende Textform wurde mit Hilfe des Programms "Adjust"
(Autoren: Dr. E. Ziegler und H. D. Schmitz) auf der
VAX 11/780-Rechenanlage erstellt.

Allen Institutsangehörigen,
die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben,
danke ich herzlichst.

Petra und meinen Eltern
in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Allgemeiner Teil	
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	8
3. Nickelinduzierte C-C-Verknüpfung von 2-Butin mit CO_2 in Gegenwart eines Phosphanliganden	10
4. C-C-Verknüpfung von CO_2 mit Acetylen	12
5. Umsetzung des Oxanickelacyclopentenons <u>18a</u> mit Elektrophilen	17
5.1. Mit Alkyl- und Arylhalogeniden	17
5.2. Mit geminalen Dihalogeniden	19
6. Insertionsreaktionen ungesättigter Verbindungen in die Ni-C- σ -Bindung von <u>18a</u>	23
6.1. Umsetzung von <u>18a</u> mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion	23
6.2. Umsetzung von <u>18a</u> mit Alkinen	27
6.2.1. Mit 2-Butin	27
6.2.2. Mit aktivierten Alkinen	29
7. Röntgenstrukturanalyse von <u>40b</u>	33
8. 2-Pyrone aus den Oxanickelacycloheptadienonen <u>40b</u> und <u>40c</u>	34
9. Zum Mechanismus der nickelkatalysierten 2-Pyronsynthese	38
10. C-C-Verknüpfung von CO_2 mit Alkenen	44
10.1. Mit Norbornen	44
10.2. Mit Ethylen und disubstituierten Alkenen	50

	Seite
10.3. Mit monosubstituierten Alkenen	56
11. Zur Reversibilität der C-C-Verknüpfung	66
12. Zum Mechanismus der C-C-Verknüpfung von CO ₂ mit Alkenen	69
13. C-C-Verknüpfung von CO ₂ mit 1,3-Dienen	74
13.1. Mit Butadien	74
13.2. Mit Piperylen	78
14. Zur Regioselektivität der nickelinduzierten C-C-Verknüpfung von CO ₂ mit Piperylen	82
15. Sorbinsäure durch Ni(0)-induzierte Umsetzung von Piperylen mit CO ₂	85
16. Zum Bildungsmechanismus der Sorbinsäure aus Piperylen und CO ₂	87
17. Zusammenfassung	93
 B. Experimenteller Teil	
 1. Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	 97
2. Analysenverfahren	99
3. Herstellung und Protonolyse des 3,4-Dimethyloxa-2- {[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickel}-3- cyclopenten-5-ons <u>18e</u>	100
3.1. Herstellung	100
3.2. Protonolyse von <u>18e</u>	100

	Seite
4. Darstellung des Oxa-2-[[1,2-bis(dicyclohexylphos- phino)ethan]nickela]-3-cyclopenten-5-ons <u>18f</u> aus Acetylen und CO ₂	100
5. Umsetzung von <u>18f</u> mit CH ₃ OH/HCl	101
6. Umsetzung von <u>18f</u> mit CO	102
7. Umsetzungen des Oxanickelacyclopentenons <u>18a</u> mit Methyljodid, Ethylbromid und Brombenzol	102
7.1. Mit Methyljodid zur 2,3-Dimethyl-2-butensäure (<u>28a</u>)	102
7.2. Mit Ethylbromid zur (Z)-2,3-Dimethyl-2-penten- säure (<u>28b</u>)	103
7.3. Mit Brombenzol zur (Z)-α,β-Dimethylzimtsäure (<u>28c</u>)	103
8. Darstellung von 2,3,5,6-Tetramethyl-2Z,5Z-hepta- diendisäureanhydrid (<u>32a</u>) und 2,3,4,5,6-Pentame- thyl-2Z,5Z-heptadiendisäureanhydrid (<u>32b</u>)	104
9. Umsetzung von <u>18a</u> mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-tria- zol-3,5(4H)-dion (<u>36</u>) zum 7,8-Dimethyl-3-phenyl- 1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]oct-7-en-2,4,6-trion (<u>38</u>)	106
10. 3,4,5,6-Tetramethyl-2-pyron (<u>8a</u>) aus <u>18a</u> durch Umsetzung mit 2-Butin	106
11. Darstellung der Oxanickelacycloheptadienone <u>40b</u> und <u>40c</u>	108
11.1. Darstellung von 3,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6-di- methyloxa-2-[(N,N,N',N'-tetramethylethylendi- amin)nickela]-3,5-cycloheptadien-7-on (<u>40b</u>)	108
11.2. Darstellung von 3,4-Bis(trifluormethyl)-5,6-di- methyloxa-2-[(N,N,N',N'-tetramethylethylendi- amin)nickela]-3,5-cycloheptadien-7-on (<u>40c</u>)	109

12.	Protonolyse der Nickela-7-Ringe <u>40b</u> und <u>40c</u>	109
12.1.	4-Hydroxy-4,5-bis(methoxycarbonyl)-2,3-dimethyl-2-pentensäurelacton (<u>43</u>) aus <u>40b</u>	109
12.2.	6,6,6-Trifluor-4-trifluormethyl-2,3-dimethyl-2Z,4Z-hexadiensäure (<u>42b</u>) aus <u>40c</u>	109
13.	Darstellung der 2-Pyrone <u>8b</u> und <u>8c</u> aus den Oxa-nickelacycloheptadienen <u>40b</u> und <u>40c</u>	111
13.1.	5,6-Bis(methoxycarbonyl)-3,4-dimethyl-2-pyron (<u>8b</u>) aus <u>40b</u>	111
13.2.	5,6-Bis(trifluormethyl)-3,4-dimethyl-2-pyron (<u>8c</u>) und 5,6-Bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-3,4-dimethyl-2-pyron (<u>46</u>) aus <u>40c</u> durch Zugabe von MSA	111
14.	Darstellung von 4-Oxa-3-[(2,2'-dipyridyl)nickela]-tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]decan-5-on (<u>61a</u>) und Protonolyse	112
14.1.	Darstellung	112
14.2.	Protonolyse	113
15.	Darstellung des 4-Oxa-3-[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela;tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]decan-5-ons (<u>61b</u>)	114
15.1.	Durch Umsetzung von (COD) ₂ Ni, DCPE, Norbornen und CO ₂	114
15.2.	Durch Umsetzung von (DCPE)Ni(Norbornen) mit CO ₂	114
16.	Darstellung von 4-Oxa-3-[(tricyclohexylphosphan)nickela]tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]decan-5-on (<u>61c</u>) und Protonolyse	115
16.1.	Durch Umsetzung von (CDT)Ni mit TCP, Norbornen und CO ₂	115
16.2.	Durch Umsetzung von (TCP) ₂ Ni(CO ₂) mit Norbornen	115

	Seite
16.3. Durch Umsetzung von $(TCP)_2Ni$ (Norbornen) mit CO_2	116
17. Darstellung des Oxa-2-[(2,2'-dipyridyl)nickela]cyclopentan-5-ons <u>61d</u> und Protonolyse	116
17.1. Darstellung	116
17.2. Protonolyse	116
18. Darstellung und Reaktionen von Oxa-2-[(1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan)nickela]cyclopentan-5-on (<u>61e</u>)	117
18.1. Darstellung	117
18.2. Protonolyse von <u>61e</u>	118
18.3. Umsetzung mit CH_3OH/HCl	118
18.4. Umsetzung mit CO	119
19. Herstellung des 3,4-Diethyloxa-2-[(1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan)nickela]cyclopenten-5-ons (<u>61f</u>) aus 3-Hexen und CO_2	119
20. Darstellung und Veresterung des Isomerengemisches aus 3-Butyloxa-2-[(1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan)nickela]cyclopentan-5-on und 4-Butyloxa-3-[(1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan)nickela]cyclopentan-5-on (<u>61g</u>) aus 1-Hexen und CO_2	120
20.1. Darstellung	120
20.2. Veresterung	120
21. Herstellung und Veresterung des Isomerengemisches aus 3-Methyloxa-2-[(1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan)nickela]cyclopentan-5-on und 4-Methyloxa-3-[(1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan)nickela]cyclopentan-5-on (<u>61h</u>) aus Propen und CO_2	121

	Seite
21.1. Herstellung	121
21.2. Veresterung	122
22. Nickelinduzierte C-C-Verknüpfung von 1-Hexen mit CO ₂ in Gegenwart von Lig = (2-Diethylaminoethyl)di- cyclohexylphosphan (<u>76</u>)	123
23. Substitution des in <u>61</u> verknüpft vorliegenden Alkens durch andere Alkene oder 2-Butin	123
23.1. Umsetzung von <u>61e</u> mit Norbornen	123
23.2. Umsetzung von <u>61e</u> mit 2-Butin	124
23.3. Umsetzung von <u>61b</u> mit 1-Hexen	124
23.4. Umsetzung von <u>61b</u> mit 2-Butin.	124
23.5. Umsetzung von <u>61g</u> mit Norbornen.	125
23.6. Umsetzung von <u>61g</u> mit 2-Butin	125
24. Darstellung von (DCPE)Ni(Ethylen) aus <u>61e</u> durch CO ₂ -Abspaltung	126
25. Darstellung von (DCPE)Ni(Norbornen) aus <u>61b</u> durch CO ₂ -Abspaltung	126
26. Darstellung von [(3,4,5- η)-3-Pentenato] (2,2'-di- pyridyl)nickel (<u>89</u>) aus Butadien und CO ₂	127
27. Darstellung des Isomerengemisches aus [(3,4,5- η)-3- hexenato](2,2'-dipyridyl)nickel (<u>94a</u>) und [2-Methyl- (3,4,5- η)-3-pentenato] (2,2'-dipyridyl)nickel (<u>94b</u>) durch Kupplung von Piperylen mit CO ₂	127
28. Sorbinsäure aus <u>94</u> durch Umsetzung mit MSA	129
C. Literaturverzeichnis	130

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
B.M.	Bohrsche Magnetone
COD	1,5-Cyclooctadien
CDT	1,5,9-Cyclododecatrien
δ	chemische Verschiebung
DCPE	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
d	dublett
d.h.	das heißt
Dipy	2,2'-Dipyridyl
DVCB	1,2-Divinylcyclobutan
FID	Flammenionisationsdetektor
Fp.	Fließpunkt
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Gln	Gleichung
h	Stunden
Hz	Herz
i.s.	im allgemeinen
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
Lig	Ligand
Lit.	Literatur

μ	magnetisches Moment
m	Multipllett
M ⁺	Molekülon
MHZ	Megahertz
MS	Massenspektrum
MSA	Maleinsäureanhydrid
N	normal
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
N  P	(2-Diethylaminoethyl)dicyclohexylphosphan
ppm	parts per million
q	Quartett
R	Organyl
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
TCP	Tricyclohexylphosphan
Temp., T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
u.a.	unter anderem
u.U.	unter Umständen
ν	Wellenzahl
VCH	4-Vinylcyclohexen
vergl.	vergleiche
Zers.	Zersetzung
z.T.	zum Teil

A. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Übergangsmetallkatalysierte C-C-Verknüpfungen ungesättigter Verbindungen haben für die organische Synthese eine große Bedeutung erlangt¹⁾. Dem Katalysator kommt dabei die Aufgabe zu, durch Komplexierung der Substrate diese so zu aktivieren, daß vollkommen neuartige Reaktionswege beschritten werden, die sich im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion durch niedrigere Aktivierungsenergien auszeichnen²⁾.

Darüber hinaus kann das Produktverhältnis durch Zugabe und Variation der Liganden oft auf elegante Weise beeinflusst werden³⁾.

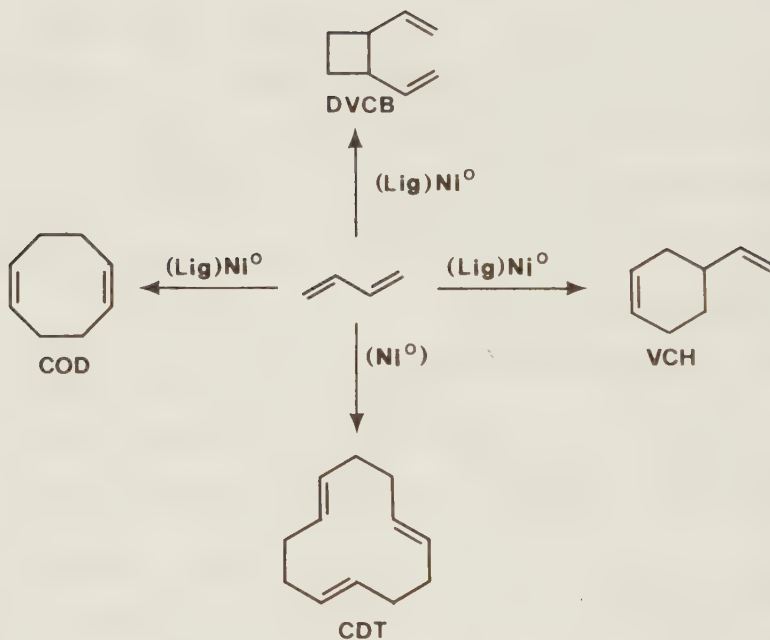
Als Beispiel sei die Oligomerisierung des Butadiens an Ni(0)-Katalysatoren zu ungesättigten cyclischen Verbindungen genannt⁴⁾.

Butadien reagiert ohne Zugabe eines Katalysators oberhalb 100°C im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion zu 4-Vinylcyclohexen (VCH). In Gegenwart geeigneter Nickel(0)-Verbindungen⁴⁾ werden unter milden Reaktionsbedingungen darüber hinaus völlig andersartige Produkte wie Divinylcyclobutan (DVCB), 1,5-Cyclooctadien (COD) und 1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) (Schema 1) gebildet.

Neben der Reaktionstemperatur entscheidet dabei vor allem der zugesetzte Ligand über das relative Molverhältnis der entstehenden Produkte.



Schema 1



Die Möglichkeit, auch das Kohlendioxid durch Komplexierung an Übergangsmetalle⁵⁾ derart zu aktivieren, daß es als C_1 -Baustein für neuartige organische Synthesen zugänglich wird, hat in letzter Zeit zunehmendes Interesse geweckt⁶⁾.

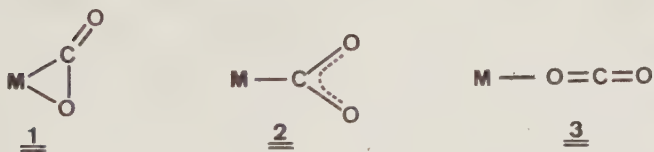
Kohlendioxid ist die größte Kohlenstoffquelle⁷⁾ unserer Umwelt. So schätzt man die Menge an Kohlenstoff des CO_2 in der Luft und dem

Wasser auf ca. 10^{14} t, diejenige in Form von Carbonaten auf 10^{16} t. Im Vergleich dazu beträgt der Kohlenstoffanteil aller fossilen Brennstoffe etwa 10^{13} t.

Obwohl CO_2 in biologischen Systemen⁸⁾ eine überaus wichtige Kohlenstoffquelle darstellt, ist seine Verwendung in chemischen Reaktionen bisher vor allem auf die Darstellung von Harnstoff^{9), 10)}, Carbonaten^{10), 11)} und einiger Carbonsäuren^{5), 10)} beschränkt.

Kohlendioxid besitzt neben den π -Bindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff am C-Atom elektrophile, am Sauerstoffatom hingegen nucleophile Eigenschaften^{7), 12)}. Für einkernige Übergangsmetallkomplexe ergeben sich daher folgende Bindungsmöglichkeiten (Abb. 1):

Abb. 1:

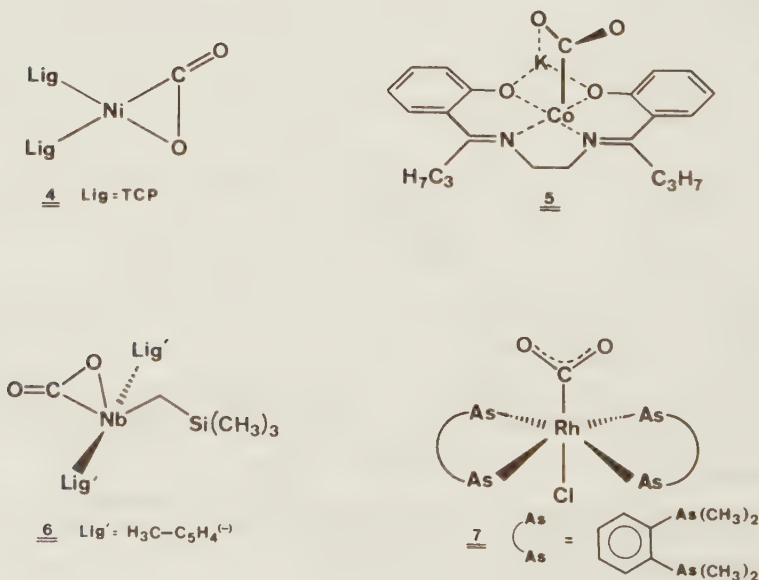


In 1 erfolgt die Fixierung des CO_2 analog zur Komplexierung von Alkenen über eine $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung, in 2 wird CO_2 als Elektrophil über eine $\text{M}-\text{C}$ -Bindung gebunden, demgegenüber in 3 als Nucleophil über eine $\text{M}-\text{O}$ -Bindung.

Abb.2 zeigt typische Vertreter der in der Literatur^{5),6)} beschriebenen einkernigen CO_2 -Komplexe (4-7). Ihre Strukturen wurden röntgenographisch ermittelt¹³⁻¹⁶). Das CO_2 wird entweder über eine C=O-Doppelbindung (Typ 1 in Abb.1) oder eine M-C-Bindung (Typ 2) vor allem als Elektronenakzeptor ans Übergangsmetall gebunden. Komplexe, in denen das CO_2 über freie Elektronenpaare des Sauerstoffatoms gemäß 3 als Nucleophil ans Übergangsmetall fixiert ist, sind bisher nicht bekannt.

Neben den einkernigen CO_2 -Komplexen sind in der Literatur^{5),6)} auch eine Reihe mehrkerniger CO_2 -Komplexe beschrieben, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Abb.2



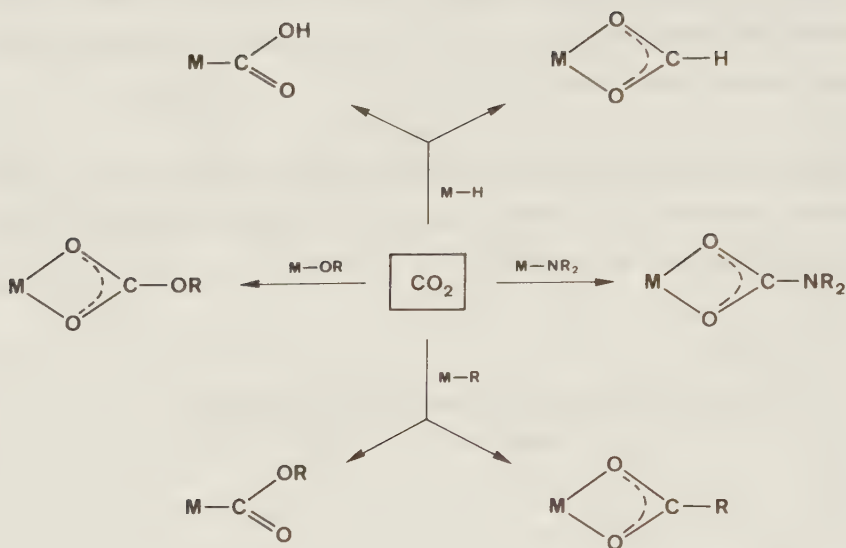
Die Aktivität von CO_2 als Cokatalysator¹⁷⁾ z.B. in Oligomerisations-¹⁸⁾ und Telomerisationsreaktionen¹⁹⁾ beruht offensichtlich auf seiner Fähigkeit, mit Metallzentren als Ligand in Wechselwirkung treten zu können.

Eine der bekanntesten metallorganischen Reaktionen mit CO_2 ist seine Insertion in Hauptgruppenmetall-C-Bindungen unter Ausbildung von Carboxylaten^{12a), 20)}.



Insertionsreaktionen des CO_2 in M-H-, M-N-, M-O- und M-C-Bindungen der Übergangsmetalle sind in der Literatur²¹⁾ ebenfalls zahlreich beschrieben und werden vielfach als Elementarschritte katalytischer Prozesse angesehen. CO_2 wird in diesen Reaktionen vom Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff überwiegend nucleophil unter Ausbildung einer Metall-Carboxylatbindung angegriffen (normale Insertion). Demgegenüber führt die anomale Insertion, die für den Einschub des CO_2 in bestimmte Co-H- und Co-C-Bindungen beschrieben^{12a)} ist, zur Ausbildung einer Metallkohlenstoffbindung (Schema 2).

Schema 2

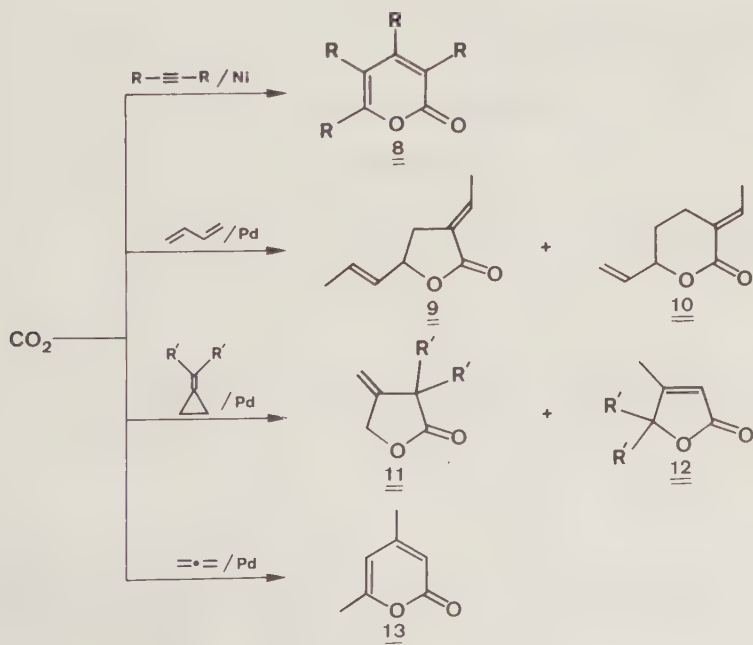


Da Kohlendioxid neben Wasser das thermodynamisch stabilste Verbrennungsprodukt der Kohlenwasserstoffe ist, sind zu seiner Umsetzung andere energiereiche Substrate notwendig. Aus diesem Grund wird verständlich, daß dem CO_2 im Vergleich zum CO bezüglich übergangsmetallkatalysierter Reaktionen bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Die Reduktion des CO_2 durch Wasserstoff zu Methan oder Methanol verläuft jedoch an geeigneten Katalysatoren unter milderen Bedingungen und mit höherer Selektivität als die entsprechende CO -Reduktion^{12b)}. In Gegenwart von Wasser, Alkoholen oder Aminen sind darüber hinaus Ameisensäure²²⁾, Formiate²³⁾ bzw. Formamide²⁴⁾ zugänglich.

Von besonderem Interesse ist die Cycloooligomerisierung des CO_2 mit ungesättigten Verbindungen wie Alkinen, Dienen, Methylen-cyclopropanen und dem Allen zu Heterocyclen, in denen formal beide Sauerstoffatome des CO_2 im Produkt erhalten bleiben. An Ni(0) -Verbindungen sind so aus CO_2 und Alkinen 2-Pyrone²⁵⁾ (8), an Pd-Katalysatoren aus Butadien 5- und 6-gliedrige Lactone²⁶⁾ (9, 10), mit Methylen-cyclopropanen substituierte γ -Lactone²⁷⁾ (11, 12) und mit Allen ebenfalls 2-Pyrone²⁸⁾ (13) zugänglich (Schema 3). Darüber hinaus sind einige dieser Reaktionen^{26),28)} von der Bildung offenkettiger Säuren und Ester begleitet, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Schema 3



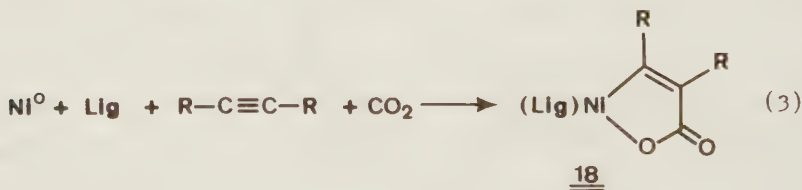
2. Aufgabenstellung

Eine häufig beobachtete Reaktion des CO_2 an Übergangsmetallen ist seine "reduktive Disproportionierung"^{6),29)} gemäß:



Ni(0)-Verbindungen wie $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (14) oder $(\text{CDT})\text{Ni}$ (15) induzieren diese Spaltung vor allem in Gegenwart stark basischer, chelatisierend wirkender Liganden, z.B. TMEDA (16) und Dipy (17), wobei sich neben $(\text{Lig})\text{Ni}(\text{CO}_3)$ auch $(\text{Lig})\text{Ni}(\text{CO})_2$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bildet^{30),31)}.

Im Rahmen der Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von Heterokumulenen an Ni(0)-Komplexen³²⁾, fanden H. Hoberg und G. Burkhart³⁰⁾, daß in Gegenwart von Alkinen diese "Disproportionierungsreaktion" unterbleibt und stattdessen durch C-C-Verknüpfung eines Alkins mit dem CO_2 metallorganische Verbindungen vom Typ der Oxanickelacyclopentenone (18) gebildet werden.



18a : R = CH_3 ; Lig = TMEDA

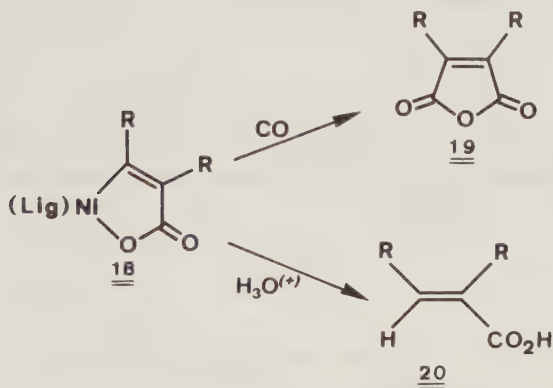
b : R = CH_3 ; Lig = Dipy

c : R = C_6H_5 ; Lig = TMEDA

d : R = C_6H_5 ; Lig = Dipy

Nickelkomplexe dieses Typs reagieren mit CO zu substituierten Maleinsäureanhydriden (19), durch Protonolyse mit verdünnten Mineralsäuren werden α,β -ungesättigte Carbonsäuren (20) erhalten³⁰⁾ (Schema 4).

Schema 4



Gegenstand dieser Arbeit sollte es sein:

a: die hier vorgestellte nickelinduzierte 1/1 C-C-Verknüpfung des Alkins mit CO₂, die zunächst nur mit chelatisierend wirkenden Diaminen gelang, auch in Gegenwart eines Diphosphans zu erreichen.

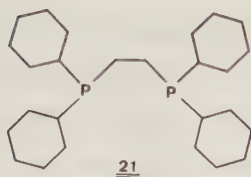
b: dieses neuartige Kupplungsprinzip auch auf das einfachste Alkin, das Acetylen, zu übertragen.

- c: zu zeigen, in welcher Weise sich die in 18 vorliegende Ni-C- σ -Bindung zur Umsetzung mit Elektrophilen eignet und welche Bedeutung dem neuartigen Nickelakomplextyp 18 als Synthesebaustein zukommt.
- d: zu prüfen, ob der durch oxidative 1/1 Kupplung eines Alkins mit CO₂ erstmals zugängliche Komplextyp der Oxanickelacyclopentenone als Intermediat der nickelkatalysierten 2-Pyronsynthese angesehen werden kann und
- e: ob sich das zunächst für substituierte Alkine am (Lig)Ni(0)-System aufgefundene C-C-Verknüpfungsprinzip auch auf Alkene und 1,3-Diene ausdehnen läßt.

3. Nickelinduzierte C-C-Verknüpfung von 2-Butin mit CO₂ in Gegenwart eines Phosphanliganden

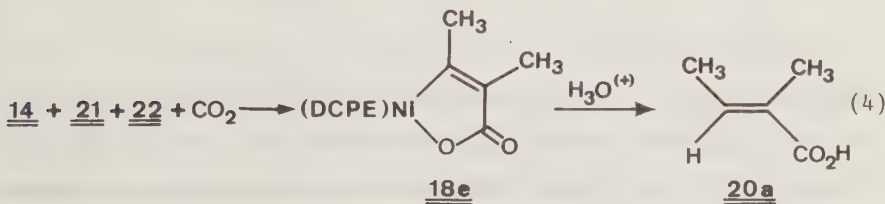
Die C-C-Verknüpfung eines Alkins mit CO₂ im Molverhältnis 1/1 gelang an (Lig)Ni(0)-Systemen bisher nur dann, wenn als Liganden die stark basischen Diamine TMEDA (16) oder Dipy (17) eingesetzt wurden³⁰⁾. Im Rahmen dieser Arbeit galt es u.a. zu zeigen, ob die 1/1 C-C-Kupplungsreaktion auch in Gegenwart von chelatisierend wirkenden Diphosphanen gelingt.

Hierzu sollten sich, wenn überhaupt, nur alkyl-, nicht hingegen arylsubstituierte Phosphane eignen, da letztere bekanntermaßen die katalytische Cocyclootrimerisierung der Alkine mit CO₂ zu 2-Pyronen²⁵⁾ ermöglichen. Als Diphosphan wurde daher das Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (DCPE)³³⁾ (21) gewählt.



Zur Überprüfung, ob die nickelinduzierte C-C-Verknüpfung des CO₂ mit 2-Butin (22) auch bei Einsatz von Lig = DCPE (21) gelingt, wurde eine Suspension von (COD)₂Ni (14), 21 und 2-Butin (22) (Molverhältnis 14/21/22 = ca. 1/1/5) in THF bei -60°C mit CO₂ gesättigt, anschließend innerhalb 24h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24h unter CO₂-Atmosphäre (1bar) gerührt. Es entstand ein gelber Feststoff, der nach vollständigem Ausfällen durch Zugabe von Pentan abfiltriert und getrocknet wurde. Wie die Elementaranalyse zeigt, liegen in diesem Komplex Ni und P im Molverhältnis von 1/2 vor. Das IR-Spektrum weist eine charakteristische CO-Schwingungsbande bei 1625cm⁻¹ auf. Die Protonolyse liefert, wie zu erwarten, (E)-2-Methyl-2-butensäure (Tiglinsäure) (20a) in 70%iger Ausbeute.

Hierdurch ist sichergestellt, daß die angestrebte 1/1 C-C-Verknüpfung des 2-Butins mit dem CO₂ zum entsprechenden Oxanickelacyclopentenon (18e) auch bei Einsatz eines Phosphanliganden stattfindet (Ausbeute: 89%).

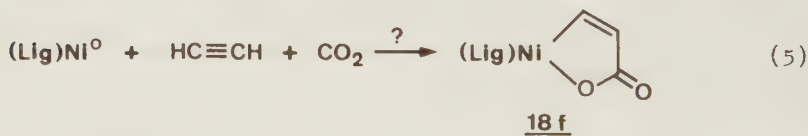


Wie bereits erwähnt, wird CO_2 in Abwesenheit von Alkinen bei Umsetzung mit $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (14) reduktiv disproportioniert, wenn als Liganden die stark basischen Diamine TMEDA (16) oder Dipy (17) zugesetzt werden^{30),31)}.

Im Gegensatz hierzu erfolgt bei Einsatz von $\text{Lig} = \text{DCPE}$ (21) diese Disproportionierungsreaktion des CO_2 nicht. Welche Bedeutung sich daraus für die C-C-Verknüpfung des CO_2 mit dem einfachsten Alkin, dem Acetylen, ergibt, wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

4. C-C-Verknüpfung von CO_2 mit Acetylen

Das Prinzip der nickelinduzierten 1/1 C-C-Kupplung von Alkinen mit CO_2 wurde zunächst nur für disubstituierte Alkine aufgefunden³⁰⁾. Von besonderem Interesse war es daher, unter welchen Reaktionsbedingungen auch das einfachste Alkin, das Acetylen (23), mit dem CO_2 zu einem unsubstituierten Oxanickelacyclopentenon (18f) verknüpft werden kann.



Acetylen (23) neigt bekanntermaßen an $\text{Ni}(0)$ -Komplexen wie $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (14) oder $(\text{CDT})\text{Ni}$ (15) sehr leicht zur Polymerisation. So reagiert (23) an diesen Verbindungen in Gegenwart der Liganden TMEDA (16) bzw. Dipy (17) auch bei Zugabe von CO_2 vor allem unter

Polymerenbildung. Hinweise auf eine C-C-Verknüpfung wurden nicht erhalten.

Die Polymerisation von 23 sollte sich vor allem dann zugunsten der C-C-Kupplungsreaktion unterdrücken lassen, wenn man

- a: eine hohe CO_2 -Konzentration und
- b: eine niedrige Acetylenkonzentration wählt.

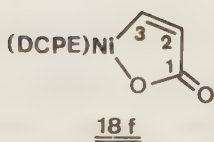
Nach diesen Überlegungen scheidet der Einsatz von Lig = 16 bzw. 17 aus, da in Gegenwart eines großen CO_2 -Überschusses dann unmittelbar die CO_2 -Disproportionierung am Ni(0)-System erfolgt.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß die nickelin-duzierte C-C-Verknüpfung des 2-Butins (22) mit CO_2 nicht nur in Gegenwart stark basischer Diamine, sondern auch bei Einsatz des Diphosphans DCPE (21) gelingt. Als Besonderheit hierbei erwies sich die Tatsache, daß für Lig = 21 das CO_2 in Abwesenheit des Alkins nicht "disproportioniert" wird. Es lag daher nahe zu testen, ob die nickelinduzierte C-C-Verknüpfung des Acetylens (23) mit dem CO_2 unter den angestrebten Reaktionsbedingungen (hohe CO_2 -, niedrige Alkinkonzentration) in Gegenwart von 21 möglich ist.

Hierzu wurde (CDT)Ni (15) zusammen mit 21 in THF suspendiert und bei -15°C mit CO_2 gesättigt. Es erwies sich als zweckmäßig, die Reaktion in einem großvolumigen Gefäß (z.B. 1l-Kolben) durchzuführen, um über der Reaktionslösung ein effektives CO_2 -Polster zu haben.

Läßt man nun 23 aus einem Vorratskolben in die CO_2 -Gasphase eindiffundieren, so wird bereits nach wenigen Minuten eine Farbänderung der Suspension (grüngelb $\rightarrow$ rot) beobachtet. Nach 4 Tagen Reaktionszeit und Zugabe von Pentan läßt sich ein rotbrauner Feststoff abfiltrieren, der zur Reinigung in CHCl_3 gelöst, vom zusätzlich entstandenen Polyacetylen abfiltriert und anschließend durch Zugabe von Pentan erneut ausgefällt wird.

Auf diese Weise ist ein gelbbrauner, diamagnetischer Komplex zugänglich. Die durch Elementaranalyse bestimmten C-, H-, Ni- und P-Werte stimmen gut mit denen überein, die für das Oxanickelacyclopentenon 18f berechnet wurden (Ausbeute 60%). Das IR-Spektrum weist eine charakteristische CO-Schwingungsbande bei 1610 cm^{-1} auf, die der Carboxylatgruppe eines Oxanickelacyclopentenons zugeordnet werden kann. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (^1H -Breitbandentkoppelt) erscheinen die Signale für die beiden C-Atome des verknüpften Alkins bei $\delta = 136.03$ und 161.23 ppm, das des Carboxylat-C-Atoms bei $\delta = 186.26$ ppm. Hierdurch ist sichergestellt, daß auch das einfachste Alkin, das Acetylen, mit dem CO_2 im Sinne einer 1/1-Kupplung zum entsprechenden Nickela-5-Ring verknüpft werden kann.

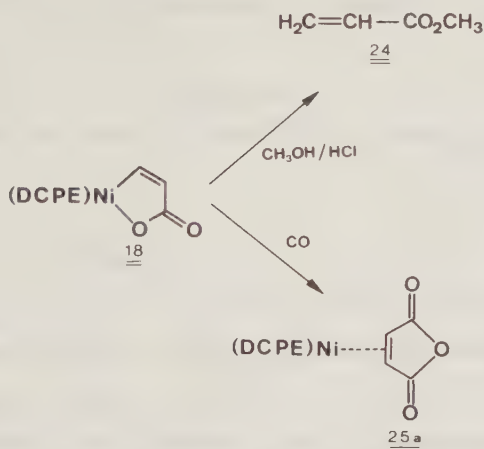


C^n	δ (ppm)
1	186.26
2	136.03
3	161.23

Bei chemischen Umsetzungen verhält sich 18f analog den aus disubstituierten Alkinen entstandenen Oxanickelacyclopentenonen:

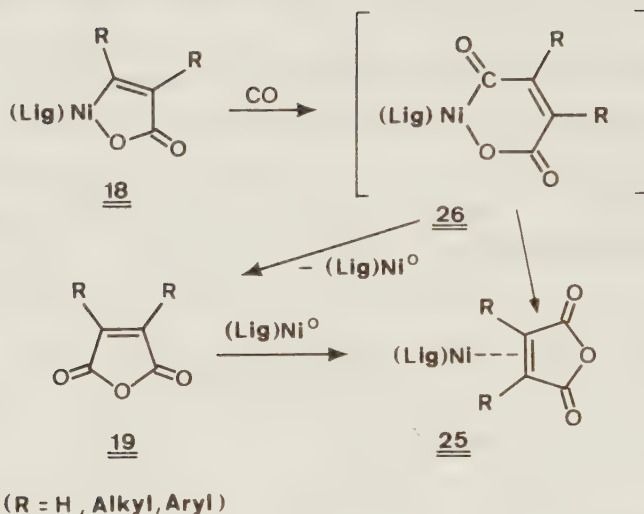
Die Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ liefert, wie zu erwarten, Acrylsäuremethylester (24) (70%). Durch Einwirken von CO (1 bar) entsteht Maleinsäureanhydrid (MSA), das jedoch nicht freigesetzt wird, sondern als (Lig)Ni(MSA)-Komplex (25a) vorliegt (Ausbeute 70%), vergl Schema 5.

Schema 5



Der Reaktionsverlauf, der sich bei Umsetzung der Oxanickelacyclopentenone 18 mit CO ergibt, kann wie folgt erklärt werden (Schema 6):

Schema 6



CO wird zunächst in die Ni-C-σ-Bindung von 18 insertiert, worauf der Nickelakomplex 26 entsteht. Unter reduktiver Eliminierung und Regenerierung von Ni(0) liefert 26 das Anhydrid 19, welches u. U., wie für die Umsetzung von 18f mit CO gezeigt, mit $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ einen stabilen Nickelkomplex (25) bildet.

Nachdem es gelungen war, das zunächst für disubstituierte Alkine aufgefundene C-C-Verknüpfungsprinzip auch auf Acetylen zu übertragen, sollte gezeigt werden, inwieweit sich die in diesem Komplex typ vorhandene Ni-C-σ-Bindung mit Elektrophilen umsetzen läßt.

5. Umsetzung des Oxanickelacyclopentenons 18a mit Elektrophilen

5.1. Mit Alkyl- und Arylhalogeniden

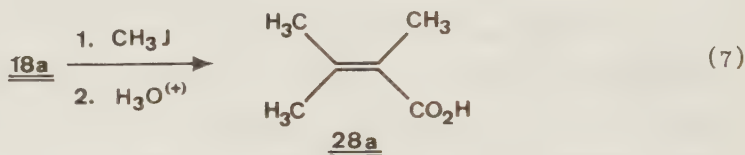
Die Protonolyse der Oxanickelacyclopentenone 18 mit verdünnten Mineralsäuren ergibt α,β -ungesättigte Carbonsäuren (20). Durch Umsetzung mit CO entstehen Maleinsäureanhydride (19). Neben diesen Reaktionen sollten sich Komplexe vom Typ 18 aufgrund der vorliegenden Ni-C- σ -Bindung auch zur Umsetzung mit Alkyl- oder Arylhalogeniden eignen.

Bekanntermaßen können Metall-C-Bindungen mit Alkyl- und Arylhalogeniden unter C-C-Verknüpfung gemäß (6) reagieren³⁴⁾.



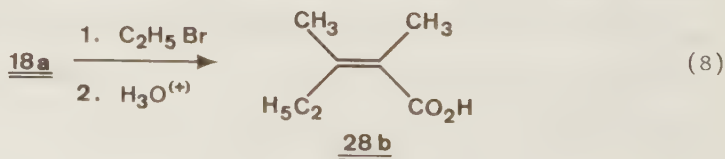
Zur Überprüfung, ob die in 18 vorliegende Ni-C- σ -Bindung sich in gleicher Weise umsetzen läßt, wurde das aus CO₂, 2-Butin (22) und (COD)₂Ni (14) in Gegenwart von Lig = TMEDA (15) leicht zugängliche Oxanickelacyclopentenon 18a in THF suspendiert, bei Raumtemperatur mit Methyljodid (27a) versetzt und 48h gerührt. Die Farbänderung von gelb $\rightarrow$ rot zeigte an, daß eine Reaktion stattfand. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand mit 2N H₂SO₄ protonolysiert. Es entstand 2,3-Dimethyl-2-butensäure (28a) in 67%iger Ausbeute. Die Alkylierung der Ni-O-Bindung unter

Ausbildung des entsprechenden Methylesters konnte auch bei Einsatz eines 5-molaren Überschußes Methyljodid nicht beobachtet werden.

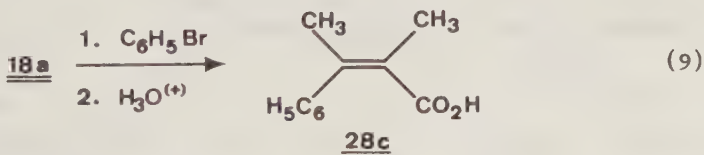


Die Protonolyse von 18a liefert die (E)-2-Methyl-2-butensäure (Tiglinsäure) (20a). Die beiden Methylgruppen des eingesetzten 2-Butins (22) sind cis-ständig. Analog dazu sollte die Alkylierung der Ni-C- σ -Bindung von 18a in der Weise erfolgen, daß die Alkylgruppe des Halogenids stereospezifisch in Z-Position zur Carboxylgruppe eingeführt wird.

Da 28a an der Doppelbindung 3 Methylgruppen enthält, ist die Konfiguration dieser Säure, die durch Umsetzung von 18a mit 27a entsteht, unabhängig davon, ob die Methylgruppe in E- oder Z-Stellung zur Carboxylgruppe eingeführt wird. Eine Unterscheidungsmöglichkeit ergibt sich jedoch dann, wenn an Stelle des Methylhalogenids ein höheres Alkylhalogenid eingesetzt wird. So entsteht bei Umsetzung von 18a mit Ethylbromid 27b in einer glatten, stereospezifischen Reaktion (Z)-2,3-Dimethyl-2-pentensäure 28b (78% Ausbeute).



Neben den hier beschriebenen Alkylierungen der Ni-C- σ -Bindung von 18a wurde weiterhin versucht, ob sich der Nickela-5-Ring auch mit einem Arylhalogenid, z.B. dem Brombenzol (27c), umsetzen läßt. Da Arylhalogenide eine geringere Reaktivität als Alkylhalogenide bei der Umsetzung mit Metall-C-Bindungen aufweisen, wurde 18a zunächst bei Raumtemperatur mit 27c in THF versetzt und die Suspension anschließend 48h auf 50°C erwärmt. Es entstand eine grüne Lösung, die protonolytisch aufgearbeitet wurde. Neben Biphenyl konnte (Z)-Dimethylzimtsäure (28c) in 16%iger Ausbeute isoliert werden.



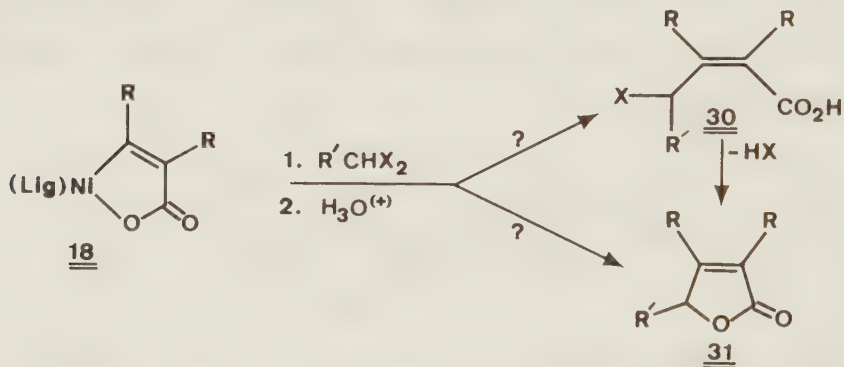
Die vorgestellten Ergebnisse machen deutlich, daß es durch Umsetzung der Oxanickelacyclopentenone (18) mit Alkyl- oder Arylhalogeniden möglich ist, substituierte α,β -ungesättigte Carbonsäuren mit einer definierten Stereochemie an der Doppelbindung zu erhalten.

5.2. Mit geminalen Dihalogeniden

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß die Alkylierung bzw. Arylierung der Ni-C- σ -Bindung von 18a auf einfache Weise gelingt. Hervorzuheben ist, daß der Rest R des organischen Halogenids (R-X) stereospezifisch Z zur Carboxylgruppe eingeführt wird. Es sollte nun untersucht werden, in welcher Weise sich

geminale Dihalogenide (29) wie Methylenchlorid (29a), Methylendibromid (29b) oder auch 1,1-Dichlorethan (29c) mit 18a umsetzen lassen. Hierbei könnten zum einen γ -Halogeno- α,β -ungesättigte Carbonsäuren (30) entstehen, oder aber durch HX-Abspaltung daraus entsprechende γ -Lactone (31) (Schema 7).

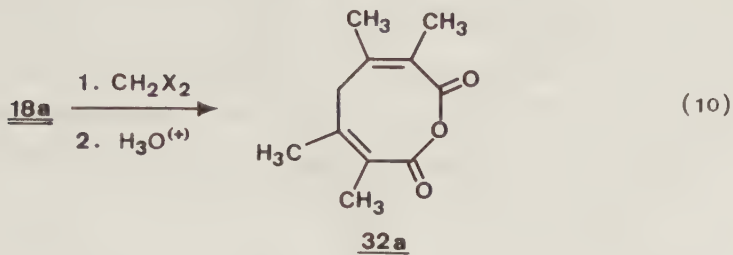
Schema 7



Zur Überprüfung wurde der Nickelakomplex 18a bei Raumtemperatur mit Methylenchlorid (29a) als Solvens versetzt, worauf unmittelbar eine grüne Lösung entstand. Nach 24h wurde das Solvens abdestilliert und der grüne Rückstand protonolysiert. Als Hydrolysat ließ sich ein farbloser halogenfreier Feststoff (Fp.=210°C) isolieren. Eine γ -Chlorosäure (30) bzw. das entsprechende γ -Lacton (31) konnten nicht nachgewiesen werden.

Das Massenspektrum zeigte einen Molekülpeak m/z 194, was andeutete, daß 29a mit 18a offenbar im Molverhältnis 1/2 reagiert hat. Die Strukturzuordnung gelang mit Hilfe der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Bei der Umsetzung von 18a mit Methylenchlorid wurde das achtgliedrige, ungesättigte Anhydrid 32a in 80%iger Ausbeute erhalten.

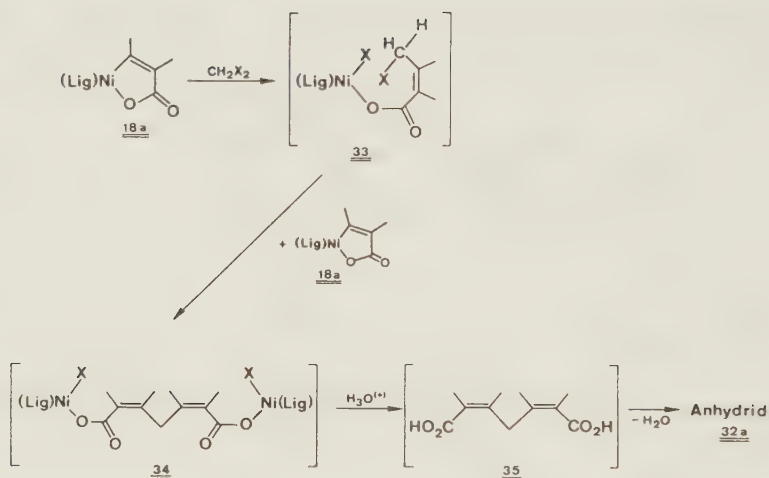


Dieser Befund kann wie folgt erklärt werden (Schema 8):

Zunächst kommt es durch Alkylierung der in 18a vorhandenen Ni-C- σ -Bindung zur Ausbildung des Zwischenkomplexes 33, in dem ein Allylhalogenid vorliegt. Von Allylhalogeniden ist bekannt, daß sie mit Metall-Kohlenstoffbindungen schneller reagieren als Alkyl- oder Arylhalogenide.

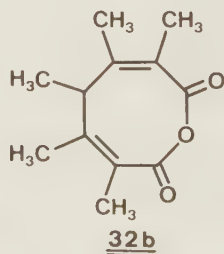
Es ist daher verständlich, daß 33 intermolekular mit einem weiteren Oxanickelacyclopentenon 18a unter Alkylierung der dort vorhandenen Ni-C- σ -Bindung reagiert. Auf diese Weise entsteht das verbrückte zweikernige Nickelcarboxylat 34, welches durch Protolyse die Diendicarbonsäure 35 ergibt. Die Säure 35 ist jedoch offenbar nicht beständig sondern cyclisiert unter intramolekularer Wasserabspaltung zum Anhydrid 32a.

Schema 8



In gleicher Weise läßt sich an Stelle des Methylenchlorids auch Methylenbromid (29b) ($\text{R}' = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}$) einsetzen.

Darüber hinaus gelingt die Umsetzung von 18a auch mit dem 1,1-Dichlorethan ($\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}$) (29c). Wird die Reaktion mit dem Dihalogenid als Solvens bei 40°C durchgeführt, so entsteht jetzt das entsprechende pentamethylierte Anhydrid (32b) in 26%iger Ausbeute.



Die Umsetzung von 18a mit Methanderivaten, in denen mehr als zwei Wasserstoffe durch Halogenatome substituiert sind, wie z.B. CHCl_3 , CHBr_3 oder CCl_4 , führt nur zu einer Vielzahl von Produkten, die nicht näher analysiert wurden.

Stattdessen sollte gezeigt werden, ob neben den hier aufgeführten Alkylierungsreaktionen auch Insertionsreaktionen ungesättigter Substrate in die Ni-C- σ -Bindung von 18a möglich sind.

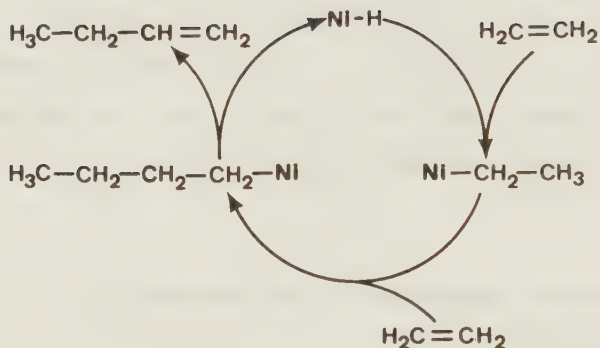
6. Insertionsreaktionen ungesättigter Verbindungen in die Ni-C- σ -Bindung von 18a

6.1. Umsetzung von 18a mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion

Insertionsreaktionen ungesättigter Verbindungen in Metallkohlenstoffbindungen sind in der metallorganischen Chemie weit verbreitet und stellen wichtige Elementarschritte katalytischer Prozesse dar^{1),35)}.

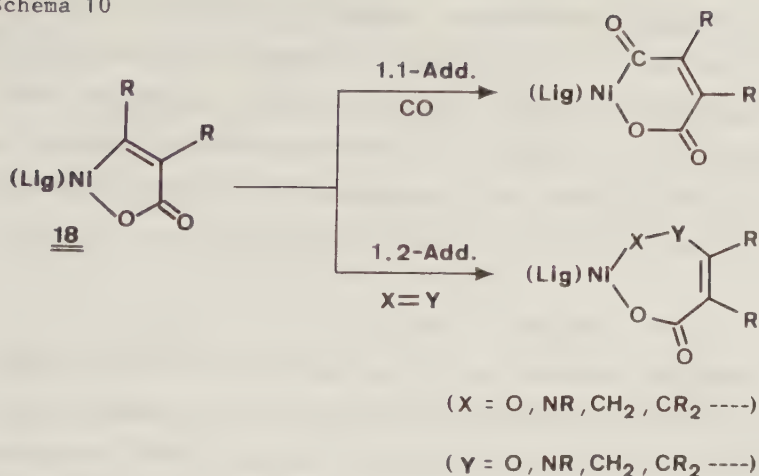
Als Beispiel sei die nickelkatalysierte Ethyldimerisation zum Buten genannt³⁶⁾, die durch Insertion des Ethylens in eine Ni-H-Bindung eingeleitet wird. Im weiteren Verlauf dieser Reaktion kommt es zum Einschub eines zweiten Alkens in die entstandene Ni-C- σ -Bindung. Durch nachfolgende β -Wasserstoffeliminierung wird 1-Buten gebildet und gleichzeitig der Katalysezyklus unter Regenerierung der Ni-H-Spezies geschlossen (Schema 9).

Schema 9

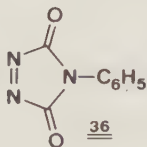


Beim Einwirken von CO auf die Oxanickelacyclopentenone 18 entstehen Maleinsäureanhydride (19). Wie für die Umsetzung von 18f mit CO gefunden, können diese prinzipiell auch als (Lig)Ni(Alken)-Komplexe (25) vorliegen. Für den Bildungsmechanismus wurde angenommen, daß das CO zunächst in die Ni-C- σ -Bindung von 18 insertiert, worauf sich eine reduktive Eliminierung anschließt. Diese Insertionsreaktion des CO stellt eine 1,1-Addition der Ni-C- σ -Bindung an das CO dar^{1b)}. Darüber hinaus sollten aber auch, analog dem in Schema 9 beschriebenen Beispiel, Insertionsreaktionen ungesättigter Verbindungen in die Ni-C- σ -Bindung von 18 im Sinne einer 1,2-Addition^{1b)} der Metallkohlenstoffbindung an das zu insertierende Substrat möglich sein (Schema 10).

Schema 10



Insertionsreaktionen ungesättigter Substrate verlaufen bevorzugt mit Mehrfachbindungen ab, die durch elektronenziehende Gruppen aktiviert sind³⁷⁾. Zur Überprüfung, ob solche Substrate auch in die Ni-C- σ -Bindung von 18a insertieren, wurde zunächst das 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion (36) eingesetzt, von dem bekannt ist, daß es aufgrund seiner elektronenziehenden Substituenten über eine sehr reaktive N=N-Doppelbindung verfügt³⁸⁾.



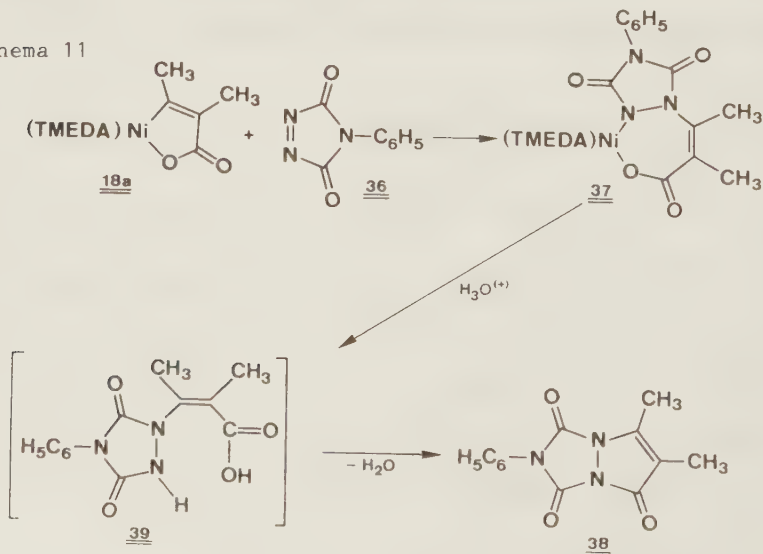
Hierzu wurde 36 in THF gelöst (intensiv rot gefärbte Lösung) und bei Raumtemperatur langsam zu einer Suspension von 18a in THF getropft. Dabei wurde beobachtet, daß an der Eintropfstelle die rote Farbe der Triazoldionlösung unmittelbar verschwand, was eine Reaktion von 36 mit 18a andeutete. Nach 24h Reaktionszeit ent-

stand ein beiger nickelhaltiger Feststoff (37), dessen IR-Spektrum im Bereich von $1600 - 1750\text{cm}^{-1}$ mehrere charakteristische CO-Schwingungsbanden aufwies. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie THF oder Toluol gelang es nicht, den Komplex durch Umkristallisieren in analysenreiner Form zu erhalten und durch spektroskopische Methoden weiter zu charakterisieren.

Die Protonolyse lieferte neben schwerlöslichen, offenbar polymeren Produkten (Fp. $> 300^\circ\text{C}$), die nicht näher charakterisiert werden konnten, einen, in Diethylether mäßig, in THF jedoch relativ löslichen farblosen Feststoff. Aufgrund der durchgeführten Analysen (Aufnahme von IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren) ist dieser Verbindung die Struktur des Pyrazolonderivates 38 zuzuordnen.

Die Bildung des Bicyclus 38 aus 18a kann wie folgt erklärt werden (Schema 11):

Schema 11



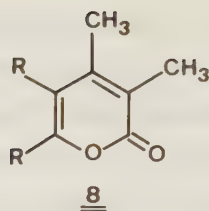
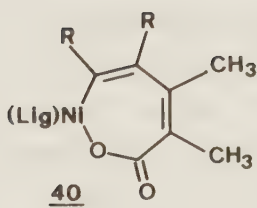
Zunächst insertiert 36 in die Ni-C- σ -Bindung von 18a unter Ausbildung des Nickelaheterocyclus 37. Durch Protonolyse von 37 entsteht die monocyclische Säure 39, die jedoch unter den sauren Reaktionsbedingungen offensichtlich nicht stabil ist, sondern im Zuge einer intramolekularen Wasserabspaltung (Lactamisierung) den Bicyclus 38 ergibt.

Die erhaltenen Befunde zeigen eindeutig, daß ungesättigte Substrate prinzipiell auch im Sinne einer 1,2-Addition in die Ni-C- σ -Bindung von 18a einschieben können. Inwieweit sich dieses Reaktionsprinzip auch auf Alkine ausdehnen läßt, soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

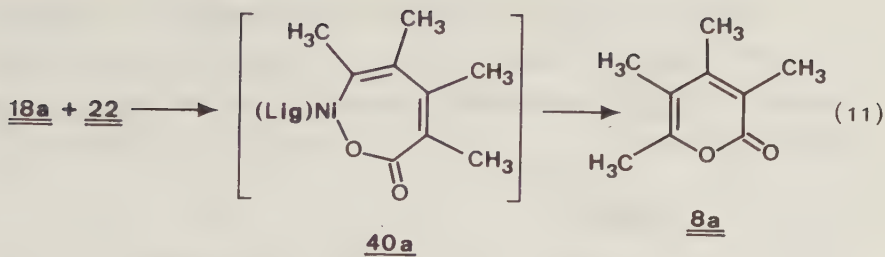
6.2. Umsetzung von 18a mit Alkinen

6.2.1. Mit 2-Butin

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß 18a mit dem Triazoldion 36 im Zuge einer 1,2-Addition unter Ausbildung des Oxa-diazanickelacycloheptenons 37 reagiert. Es war nun von Interesse zu testen, ob neben der N=N-Doppelbindung von 36 auch die C-C-Dreifachbindung eines Alkins in die Ni-C- σ -Bindung des Oxa-nickelacyclopentenons 18a insertiert werden kann. Wenn dies gelingt, dann könnten zum einen Oxanickelacycloheptadienone (40), zum anderen daraus unmittelbar 2-Pyrone (8) zugänglich sein.



Die Darstellung des Nickela-5-Ringes 18a gelingt bei Raumtemperatur auch in Gegenwart überschüssigen 2-Butins³⁰⁾. Hinweise dafür, daß bei dieser Temperatur bereits eine Reaktion des Alkins mit 18a stattfindet, konnten bisher nicht erhalten werden. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Umsetzung von 18a mit 2-Butin (22) im Autoklaven bei 100°C durchgeführt. Innerhalb von 16h entstand unter Ni-Abscheidung eine dunkelgrüne Suspension. Zur Aufarbeitung wurde das Solvens abdestilliert und der Rückstand protonolysiert. Hydrolyseprodukte, die unmittelbar auf einen Nickela-7-Ring vom Typ 40 hinweisen, wurden nicht gefunden. Stattdessen konnte neben größeren Mengen Hexamethylbenzol das Tetramethyl-2-pyron (8a) in 25%iger Ausbeute isoliert werden. Als Bildungsmechanismus kann angenommen werden, daß zunächst das Alkin in die Ni-C-σ-Bindung von 18a im Sinne einer 1,2-Addition insertiert. Ein auf diese Weise gebildetes Oxanickelacycloheptadienon 40a ist jedoch unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht stabil sondern liefert unmittelbar durch reduktive Eliminierung und Regenerierung von Ni(0) das 2-Pyron 8a. Die Trimerisierung des 2-Butins zum Hexamethylbenzol erfolgt dann an der so gebildeten Ni(0)-Spezies.

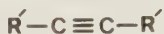


Die Frage war nun, ob die hier beschriebene stöchiometrische 2-Pyronsynthese aus 18a und 22 unter Zugabe von CO₂ auch katalytisch möglich ist. Hierzu wurde 18a mit 22 in THF bei 100°C und einem CO₂-Druck von 50 bar umgesetzt. Wiederum entstand eine dunkelgrüne Suspension. Überraschender Weise wurde die Trimerisierung des 2-Butins zum Hexamethylbenzol stark unterdrückt. Die Ausbeute an 8a (bezogen auf 18a) konnte demgegenüber nicht erhöht werden. CO₂ fungiert in diesem Fall offensichtlich als Ligand und beeinflußt die Katalysatoreigenschaften des Ni(0) derart, daß die Trimerisierung des Butins unterdrückt wird. Eine katalytische 2-Pyronbildung aus Alkinen und CO₂ gelingt jedoch in Gegenwart des Diamins TMEDA nicht.

6.2.2. Mit aktivierten Alkinen

Der als Vorstufe zu 8a formulierte Nickela-7-Ring 40a läßt sich unter den zur Insertion des 2-Butins in die Ni-C-σ-Bindung notwendigen Reaktionsbedingungen (100°C) nicht isolieren. Wie jedoch bereits für die Insertion des Triazoldions 36 in die Ni-C-σ-Bindung von 18a gezeigt, findet die Einschiebung einer aktivierten Mehrfachbindung demgegenüber unter milderer Bedingungen statt.

Der Einsatz von Alkinen, deren Dreifachbindung durch elektronenziehende Gruppen aktiviert ist, wie z.B. Acetylendicarbonsäuredimethylester 41a oder Hexafluor-2-butin 41b, sollte möglicherweise zum Erfolg führen.



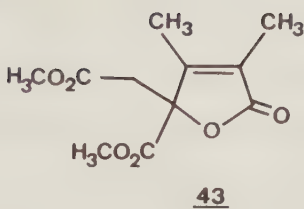
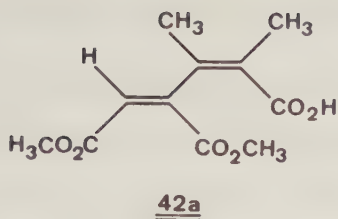
41

41a : $\text{R}' = \text{CO}_2\text{CH}_3$

b : $\text{R}' = \text{CF}_3$

18a zunächst bei -78°C mit 41a in THF versetzt (Molverhältnis 18a/41a = 1/2), das Reaktionsgemisch innerhalb 24h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24h gerührt. Es entstand ein schwerlöslicher orangegelber nickelhaltiger Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Die Elementaranalyse ergab, daß 18a mit einem Moläquivalent 41a reagiert haben sollte (Ausbeute 91%). Das IR-Spektrum wies mehrere charakteristische CO-Schwingungsbanden im Bereich von $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ auf und unterschied sich deutlich von dem des Oxanickelacyclopentenons 18a.

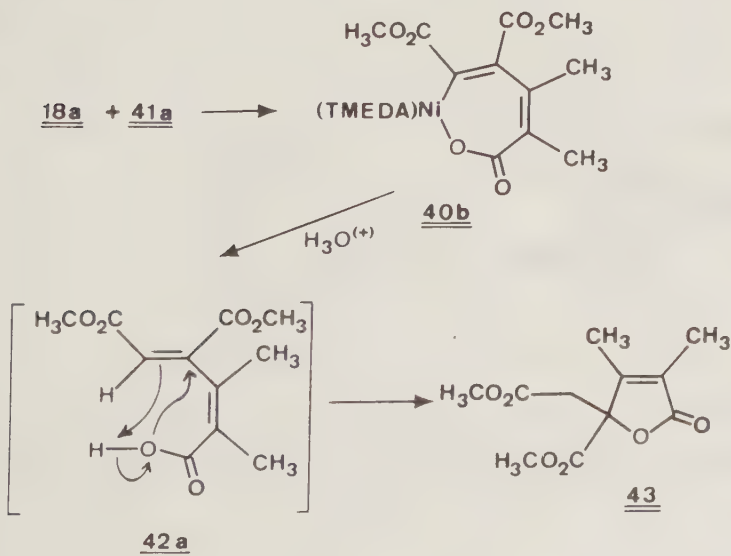
Die Protonolyse lieferte einen farblosen Feststoff (Fp. = 73°C). Das Massenspektrum zeigte hierfür einen Molekülpeak m/z 242, was zunächst in Einklang mit der Diencarbonsäure 42a war. Demgegenüber fehlten jedoch im IR-Spektrum die charakteristischen Banden einer Carbonsäure im Bereich von ca. $2500 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. Durch Aufnahme von ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren konnte schließlich gezeigt werden, daß es sich bei dem Protonolyseprodukt nicht, wie zunächst vermutet, um 42a, sondern um das ν -Lacton 43 handelt (Ausbeute 79%).



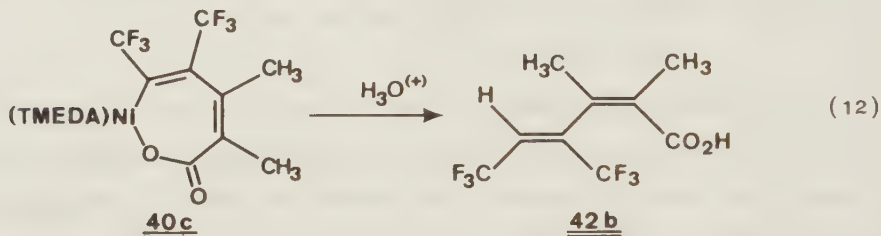
Die Bildung von 43 kann wie folgt erklärt werden:

Zunächst entsteht im Zuge einer Insertion des Alkins in die Ni-C- σ -Bindung des Komplexes 18a der Nickela-7-Ring 40b. Die Protonolyse liefert daraus die offenkettige Diencarbonsäure 42a, die jedoch unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist sondern durch intramolekulare 1,2-Addition der Carboxylgruppe an die 4,5-Doppelbindung zum Lacton 43 cyclisiert (Schema 12).

Schema 12

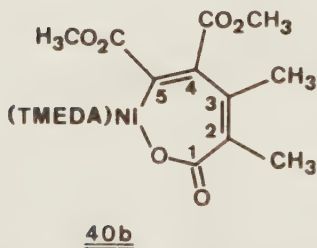


Mit Hexafluor-2-butin (41b) entsteht der entsprechende Nickela-7-Ring 40c in 98%iger Ausbeute. Hier liefert die Protonolyse die Diencarbonsäure 42b in 72% Ausbeute. Offenbar ist in 42b die 4,5-Doppelbindung durch die CF_3 -Gruppen für eine intramolekulare elektrophile 1,2-Addition zu stark desaktiviert, so daß die Cyclisierungsreaktion ausbleibt.



Die Protonolyseprodukte 43 und 42b zeigen bereits eindeutig, daß bei der Umsetzung von 18a mit aktivierten Alkinen Oxanickelacycloheptadienone vom Typ 40 auftreten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 40b bestätigt die vorgeschlagene Struktur.

Die Signale der sp^2 -hybridisierten C-Atome des Nickela-7-Ringes erscheinen bei $\delta = 132.60, 136.01, 136.53$ und 164.43 ppm, das Signal für das Carboxylat-C-Atom liegt bei $\delta = 160.13$ ppm.



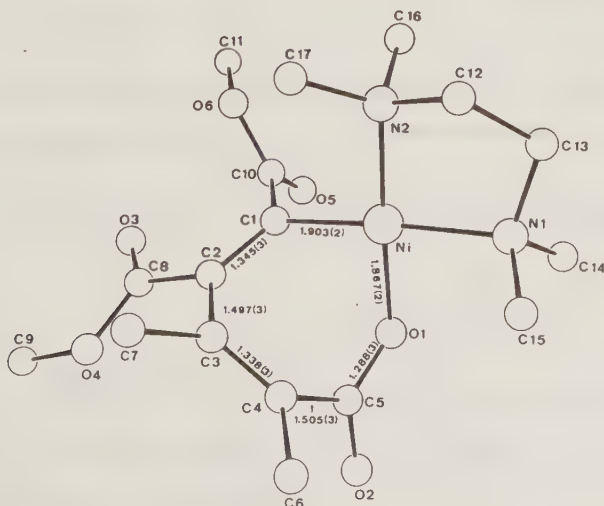
C^n	$\delta(\text{ppm})$
1	160.13
2/3	136.53
	136.01
4	132.60
5	164.43

Die endgültige Strukturabsicherung für 40b brachte eine Röntgenstrukturanalyse eines aus Acetonitril erhaltenen Einkristalls.

7. Röntgenstrukturanalyse von 40b

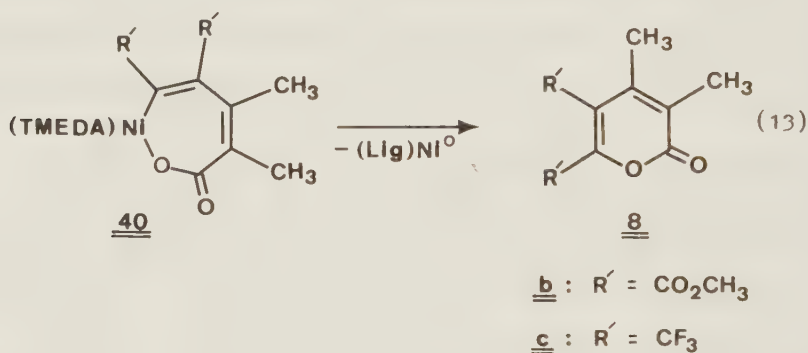
Die Molekülstruktur des Oxanickelacycloheptadienons (40b) ist in Abb. 3 dargestellt³⁹⁾. Die Koordination des Nickel-Zentralatoms ist annähernd quadratisch planar, wobei zwei Koordinationsstellen durch den TMEDA-Liganden besetzt sind. Die Atome C(1) und O(1) des siebengliedrigen Ringsystems besetzen die zwei verbleibenden Positionen. Der Nickela-7-Ring ist gefaltet und liegt in der Wannenform vor. Im Siebenring sind alternierend kurze und lange C-C-Bindungsabstände vorhanden. Die Werte dieser Abstände lassen vermuten, daß aufgrund der Faltung des Nickelacyclus die Doppelbindungen der verknüpften Alkine nicht konjugiert sind. Die Ni-O-Bindungslänge 1.867(2) Å ist mit bekannten Ni-O-Abständen in quadratisch planaren Nickelkomplexen vergleichbar^{40), 41)}. Die Länge der Ni-C- σ -Bindung liegt mit 1.903(2) Å in dem Bereich, der für den Abstand einer Ni-C_{sp}²-Bindung zu erwarten (ca. 1.87-1.90 Å) ist.

Abb. 3



8. 2-Pyrone aus den Oxanickelacycloheptadienonen 40b und 40c

Durch reduktive Eliminierung sollten aus den Oxanickelacycloheptadienonen 40b und 40c prinzipiell 2-Pyrone zugänglich sein, was ein weiterer Hinweis dafür wäre, daß sowohl die Oxanickelacyclopentenone 18, als auch die Oxanickelacycloheptadienone 40 als Zwischenstufen der nickelkatalysierten 2-Pyrone synthese angesehen werden können.



Um die reduktive Eliminierung zu erreichen, bieten sich folgende Möglichkeiten an:

a: Umsetzung der Nickela-Komplexe 40b bzw. 40c mit elektronenziehenden, stark komplexierenden Liganden wie MSA oder CO.

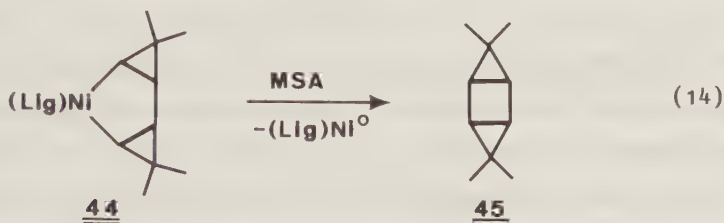
b: Thermolyse von 40b oder 40c.

Zu a:

Metallacyclen reagieren i.a. dann unter reduktiver Eliminierung, wenn sie mit elektronenziehenden Liganden umgesetzt werden. Dem Ligand kommt dabei die Aufgabe zu, zum einen die Elektronendichte

am Metall zu erniedrigen, zum anderen auf diese Weise die niedrigere Oxidationsstufe des Nickels zu stabilisieren⁴²⁾.

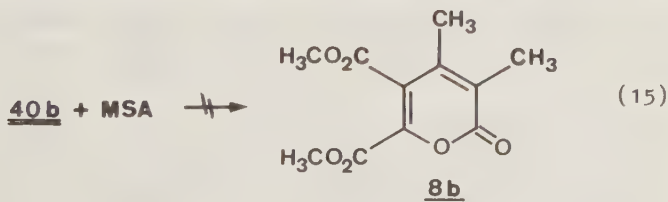
Als Beispiel sei die Umsetzung des Nickelacyclopentans 44 mit MSA zum Cyclobutanderivat 45 genannt, die bereits unter milden Reaktionsbedingungen im Sinne einer reduktiven Eliminierung erfolgt⁴³⁾.



Analog hierzu wurde 40b in Toluol suspendiert und zunächst bei Raumtemperatur mit einem 2 molaren Überschuß MSA versetzt. Da sich bei dieser Reaktionstemperatur kein Umsatz zeigte, wurde die Suspension auf 80°C erwärmt.

Innerhalb 48h wurde ein Farbumschlag von orange nach graublau beobachtet. Nach Einengen des Lösungsmittels und Protonolyse des Rückstandes wurde jedoch nur eine Vielzahl von Produkten erhalten, die sich nicht weiter charakterisieren ließen.

Maleinsäureanhydrid ist offensichtlich kein geeignetes Reagenz, um die reduktive Eliminierung von 40b zum Pyron 8b zu bewirken.



Die Umsetzung des Nickelakomplexes mit CO führte wiederum nur zu einem Produktgemisch, jedoch zeigte das Massenspektrum u.a. einen Molekülpeak m/z 240, der ebenso wie die dazugehörenden Fragmentationen dem Pyron 8b zugeordnet werden kann, d.h. die reduktive Eliminierung ist prinzipiell in der gewünschten Weise erfolgt.

Zu b:

Da die Umsetzung von 40b mit stark komplexierenden Liganden wie MSA oder CO die reduktive Eliminierung unter Bildung des Pyrons 8b nicht in einem glatten, einheitlichen Reaktionsverlauf ermöglichte, wurde nun geprüft, ob diese Reaktion durch einfaches Erwärmen des Komplexes 40b erreicht werden kann.

Hierzu wurde 40b in THF suspendiert und auf 40°C erwärmt. Es entstand langsam eine homogene Lösung, die nach 2 Wochen hydrolytisch aufgearbeitet wurde.

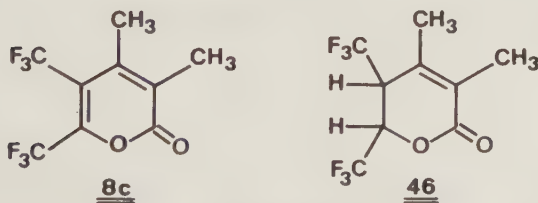
Neben 43, welches von nicht umgesetzten 40b herrührt, wurde ein farbloser Feststoff erhalten, dem die Struktur des 2-Pyrons 8b nach Aufnahme von IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektren zugeordnet werden konnte (Ausbeute 20%).

Beim Versuch, die Reaktionszeit durch Temperaturerhöhung zu verkürzen, um den Umsatz von 40b zu 8b zu erhöhen, wurden neben 8b auch noch weitere, nicht abtrennbare Produkte erhalten. Offenbar neigt das Pyron 8b dazu, unter diesen Reaktionsbedingungen unkontrollierte Nebenreaktionen einzugehen.

Gegenüber 40b wurden ausgehend von 40c die besten Ergebnisse dann erhalten, wenn zur reduktiven Eliminierung der Komplex mit MSA bei 40°C in THF umgesetzt wurde.

Nach 2 Wochen Reaktionszeit war die Reaktionsmischung intensiv graublau gefärbt. Hydrolytische Aufarbeitung lieferte einen rotbraunen Rückstand, aus dem durch Extraktion mit Hexan ein Produktgemisch erhalten und mit Hilfe der GC-MS-Kopplung untersucht wurde.

Neben dem Molekülpeak m/z 260, der ebenso wie die dazugehörenden Fragmentionen dem 2-Pyron 8c zugeordnet werden kann, zeigte sich ein Molekülpeak m/z 262, was auf ein partiell hydriertes 8c, ein Dihydropyron 46, hinwies. Darüber hinaus gelang es, dieses Dihydropyron durch Sublimation zu isolieren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt aufgrund der charakteristischen H-F-Kopplung, daß die 5,6- und nicht die 4,5-Doppelbindung von 8c zu 46 hydriert ist.

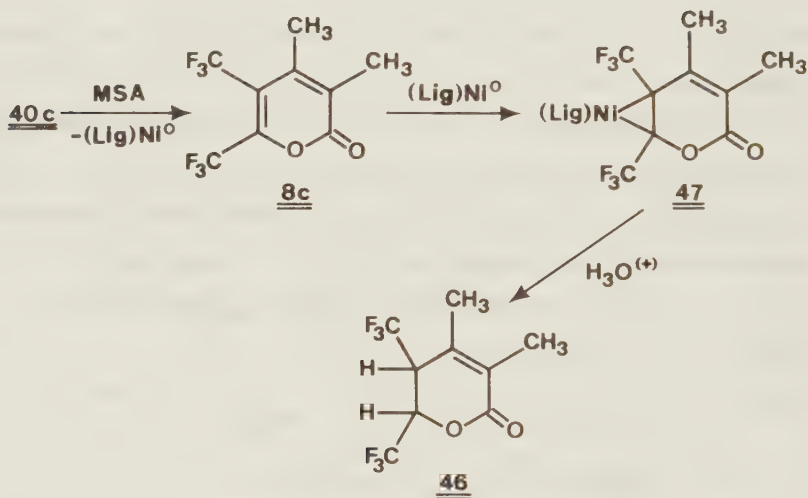


Die Bildung von 46 ist wie folgt zu erklären (Schema 13):

Die Doppelbindung eines Heterocyclus wird ebenso wie die von Alkenen⁴⁴⁾ insbesondere dann gut an ein elektronenreiches Metallzentrum komplexiert, wenn sie mit elektronenziehenden Gruppen substituiert ist. Wenn 8c nun nach erfolgter reduktiver Eliminierung zunächst über die 5,6-Doppelbindung (aktiviert durch die

beiden CF_3 -Gruppen) an $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ zu einem Nickelacyclopropan 47 komplexiert wird, so ist verständlich, daß die Protonolyse daraus das Dihydropyron 46 ergibt.

Schema 13



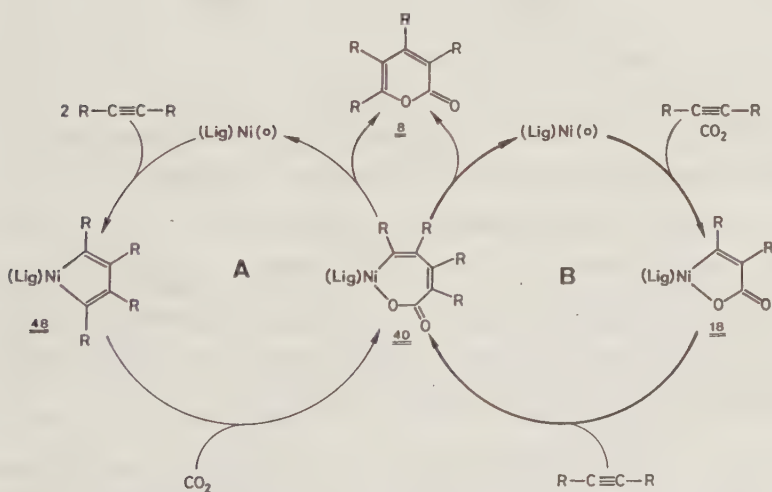
9. Zum Mechanismus der nickelkatalysierten 2-Pyronsynthese

Im Schema 14 sind zwei alternative Katalysezyklen gemäß A und B für die 2-Pyrone-synthese aus Alkinen und CO_2 vorgestellt. Ihnen gemeinsam ist, daß ausgehend von 2 Alkinen und einem CO_2 an Nickel(0)-Verbindungen ein Oxanickelacycloheptadienon (40) entsteht, welches unter reduktiver Eliminierung und Regenerierung von $\text{Ni}(0)$ 2-Pyrone (8) liefert. Die Reaktionszyklen A und B unterscheiden sich jedoch erheblich in der Art des ersten C-C-Verknüpfungsschrittes sowie im darauf folgenden Insertionsschritt.

Gemäß A wird durch Kupplung zweier Alkine am $\text{Ni}(0)$ zunächst ein Nickelacyclopentadien (48) gebildet. Insertion des CO_2 in die $\text{Ni-C-}\sigma$ -Bindung dieses Komplexes führt zum entsprechenden Nickela-7-Ring (40).

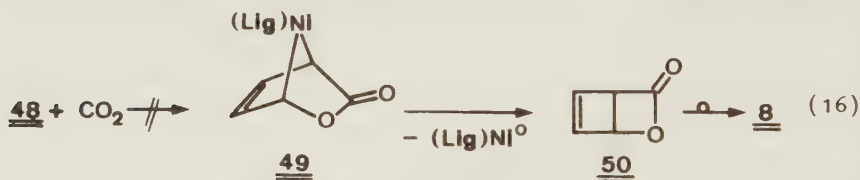
Demgegenüber erfolgt gemäß B zunächst unter 1/1 C-C-Verknüpfung des Alkins mit dem CO_2 die Ausbildung eines Oxanickelacyclopentenons (18), welches seinerseits durch Insertion eines weiteren Alkins in die $\text{Ni-C-}\sigma$ -Bindung dieses 5-Ringes zum siebengliedrigen Nickelacyclus (40) reagiert.

Schema 14



Inoue et al.²⁵⁾ nehmen an, daß die nickelkatalysierte 2-Pyronsynthese gemäß Cyclus A verläuft.

Die Möglichkeit, daß CO_2 mit dem Nickelacyclopentadien im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion über 49 und 50 zum 2-Pyron reagiert, wird von den Autoren als unwahrscheinlich betrachtet, da Diels-Alder-Reaktionen mit CO_2 als Dienophil bisher nicht bekannt sind⁴⁵⁾.

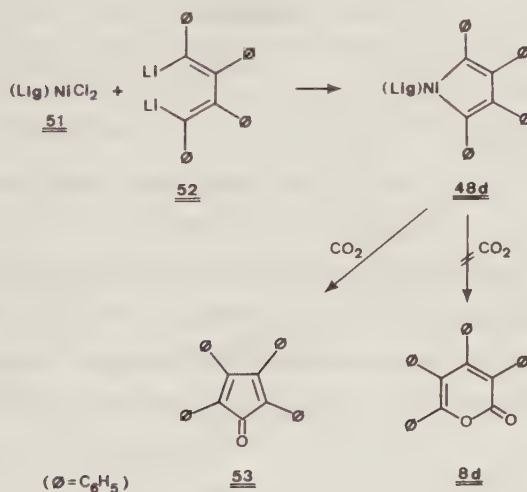


Nickelacyclopentadiene vom Typ 48 spielen als Zwischenstufen für die Cyclooligomerisierung von Alkinen eine große Rolle. Dennoch gelang es bisher nicht, einen solchen Komplex durch direkte Kupplung zweier Alkine zu isolieren, obschon Abfangreaktionen belegen, daß die Trimerisierung von Alkinen zu Benzolderivaten durch die C-C-Verknüpfung zweier Alkine unter Ausbildung eines Nickelacyclopentadiens 48 eingeleitet wird⁴⁶⁾.

Ein nach Schema 15 durch Reaktion von $(\text{Lig})\text{NiCl}_2$ (51) mit 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien (52) zugängliches Nickelacyclopentadien (48d) reagiert demgegenüber mit CO_2 unter Spaltung des Heterokumulens zu einem Cyclopentadienon (53)⁴⁷⁾ (Schema 15). Ein Tetraphenyl-2-pyron (8d) konnte ebensowenig wie ein entsprechender Nickela-7-Ring nachgewiesen werden.

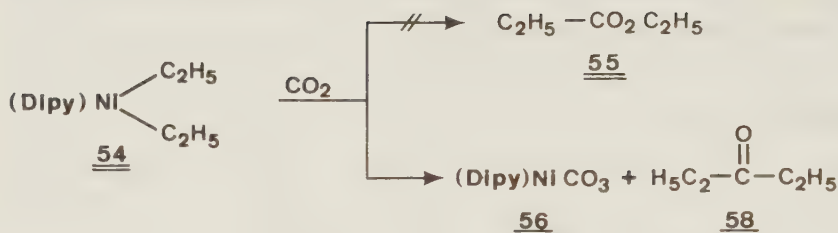
Ergänzend muß bemerkt werden, daß ein Tetraphenyl-2-pyron (8d) auch in der nickelkatalysierten Reaktion aus Diphenylacetylen und CO_2 bisher nicht zugänglich ist²⁵⁾.

Schema 15



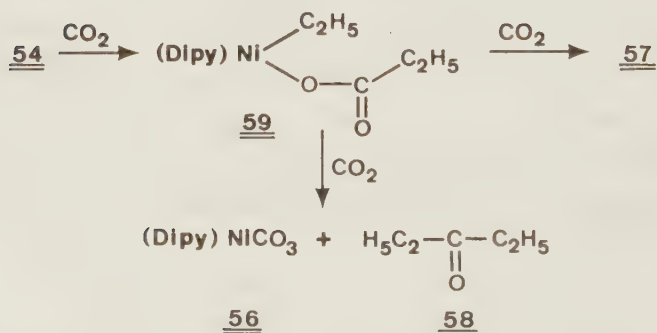
Die hier beobachtete Spaltreaktion des CO_2 unter Ausbildung eines cyclischen Ketons scheint jedoch für die Umsetzung von Nickelkomplexen, die zwei Metall-C- σ -Bindungen enthalten, ein allgemeines Reaktionsprinzip zu sein. So wird unter geeigneten Reaktionsbedingungen bei Umsetzung von $(\text{Dipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (54) mit CO_2 ebenfalls kein Carbonsäureester (55), sondern neben $(\text{Dipy})\text{Ni}(\text{CO}_3)$ (56) und $(\text{Dipy})\text{Ni}(\text{OCO}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (57) das Diethylketon 58 erhalten⁴⁸⁾ (Schema 16).

Schema 16



Als Bildungsmechanismus für 58 wird angenommen, daß durch Insertion des CO_2 in eine der beiden Nickelethylbindungen zunächst das Nickelcarboxylat 59 entsteht. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird unter intramolekularer Umlagerung der noch am Ni gebundenen Ethylgruppe auf das Carboxylat-C-Atom in Gegenwart von CO_2 zum einen das Diethylketon 58, zum anderen das Nickelcarbonat 56 gebildet (Schema 17).

Schema 17



Demgegenüber belegen die Ergebnisse dieser Arbeit, daß

- a: an bestimmten (Lig)Ni(0)-Systemen durch 1/1 C-C-Verknüpfung eines Alkins mit CO₂ Oxanickelacyclopentenone vom Typ 18 isoliert werden können,
- b: durch Insertion aktivierter Alkine in die Ni-C- σ -Bindung von 18 Oxanickelacycloheptadienone (40) zugänglich sind, die ihrerseits durch reduktive Eliminierung unmittelbar 2-Pyrone (8) liefern.

Die Isolierung der Nickelkomplexe 18 und 40 erfolgte in Gegenwart von Lig = TMEDA, einem Chelatbildner, der jedoch mit Ni(0)-Verbindungen keine katalytische Aktivität aufweist. Dennoch favorisiere ich aufgrund der erhaltenen Befunde für die nickelkatalysierte 2-Pyrone synthese aus Alkinen und CO₂ gegenüber A den Reaktionszyklus B, in dem der primäre C-C-Verknüpfungsschritt zwischen dem Alkin und CO₂ zu einem Oxanickelacyclopentenon (18) eingeleitet wird.

Eine Überprüfung, ob die vorgestellte Reaktionsfolge B tatsächlich auch für katalytisch aktive (Lig)Ni(0)-Systeme (Lig = arylsubstituierte Phosphane) zutrifft, wurde nicht vorgenommen. Dies könnte z.B. anhand kinetischer Messungen und mit Hilfe spektroskopischer Methoden erfolgen.

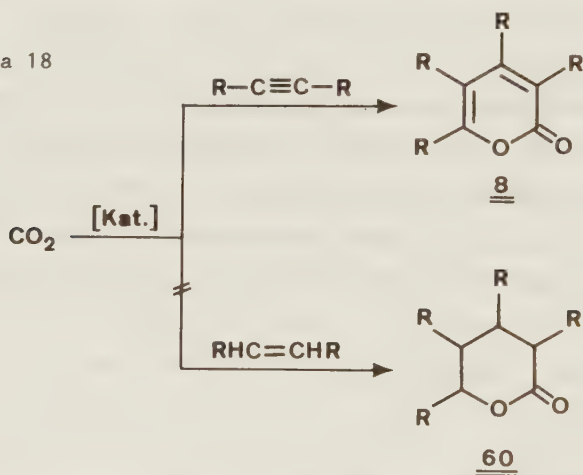
Ich habe stattdessen geprüft, ob das für die C-C-Kupplung von Alkinen mit CO₂ an (Lig)Ni(0)-Systemen aufgefundene Reaktionsprinzip sich auch auf Alkene und 1,3-Diene übertragen läßt.

10. C-C-Verknüpfung von CO₂ mit Alkenen

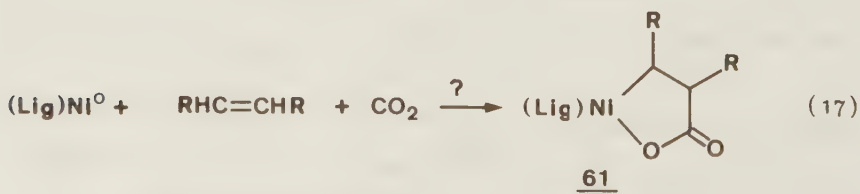
10.1. Mit Norbornen

Obschon die Umsetzung von CO₂ mit Dien²⁶⁾, Methylencyclopropenen²⁷⁾ und dem Allen²⁸⁾ an Pd-Katalysatoren zu entsprechenden Heterocyclen bekannt ist, konnte eine, der 2-Pyronsynthese formal analoge, Cocyclotrimerisierung zweier Monoene mit CO₂ zu δ -Lactonen (60) bisher nicht realisiert werden (Schema 18).

Schema 18

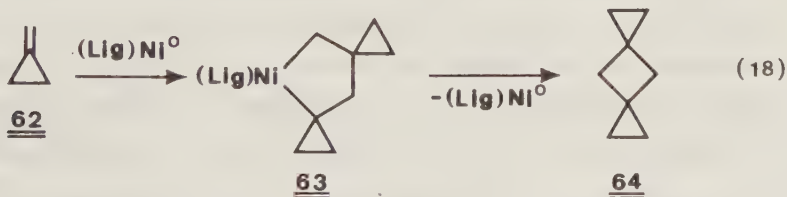


Dennoch sollte geprüft werden, ob sich Alkene mit CO₂ am (Lig)Ni(0)-System wenigstens prinzipiell im Sinne einer 1/1 C-C-Verknüpfung umsetzen lassen.



Die Bildung von Oxanickelacyclopentanonen (61) wäre dann immerhin als ein erster Schritt einer übergangsmetallinduzierten Bildung von δ -Lactonen aus CO_2 und Monoenen anzusehen.

Monoene, deren C-C-Doppelbindung durch Ringspannung aktiviert ist, werden im Vergleich zu nichtaktivierten Alkenen leichter an Übergangsmetalle komplexiert⁴⁹⁾ und liefern darüber hinaus bevorzugt Cycloadditionsprodukte⁵⁰⁾. Als Beispiel sei die Cyclodimerisierung von Methylencyclopropan (62) an $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -Verbindungen zu Cyclobutanderivaten (64) genannt⁵¹⁾. Diese Reaktion wird durch oxidative Kupplung zweier Alkene am $\text{Ni}(0)$ unter Ausbildung des Nickelacyclopentans 63 eingeleitet. Im Zuge einer reduktiven Eliminierung liefert 63 dann das entsprechende Cyclobutanderivat 64. In Gegenwart geeigneter Liganden kann ein solches Nickelacyclopentan (63) isoliert werden⁵²⁾.



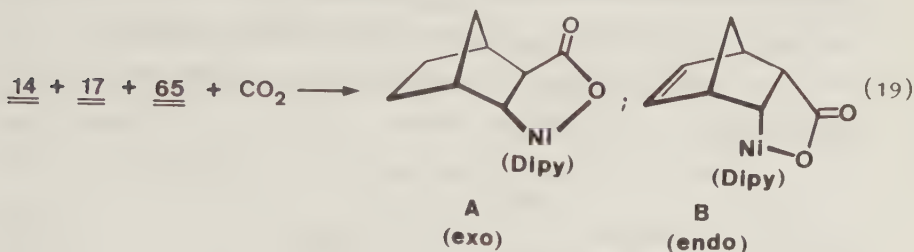
Eine 1/1 C-C-Verknüpfung von CO_2 mit einem Alken am $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -System erschien daher eventuell mit einem durch Ringspannung aktivierten Alken wie Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hepten) (65) möglich zu sein.

Eine Suspension von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (14) und $\text{Lig} = \text{TMEDA}$ (16) (Molverhältnis 14/16 = ca. 1/1) in THF wurde bei -60°C mit CO_2 gesättigt, anschließend unter CO_2 -Atmosphäre (1bar) auf

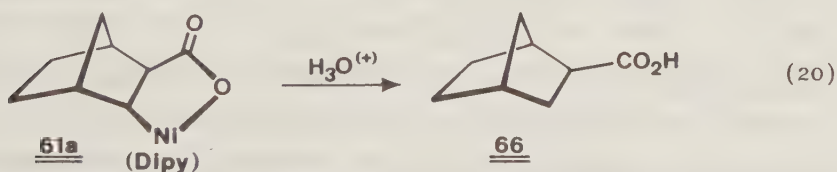
Raumtemperatur erwärmt und weitere 4 Tage gerührt. Es entstand eine grüne Suspension. In der Gasphase konnte $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nachgewiesen werden, d.h. CO_2 wird unter diesen Reaktionsbedingungen reduktiv disproportioniert. Die Hydrolyse lieferte in geringen Mengen die Norbornan-2-carbonsäure (66) (Nachweis durch MS). Dies bedeutet, daß neben der reduktiven Disproportionierung des CO_2 auch dessen C-C-Verknüpfung mit Norbornen im Molverhältnis 1/1 stattgefunden hat. Es galt nun, die Reaktionsbedingungen so zu variieren, daß die in Gegenwart von Lig = TMEDA ablaufende, störende Disproportionierungsreaktion unterdrückt wird, um das Oxanickelacyclopentanon aus Norbornen und CO_2 zu isolieren.

Wird die oben beschriebene Umsetzung mit Dipy (17) an Stelle von TMEDA (16) durchgeführt, so entsteht ein schwerlöslicher dunkelroter Feststoff. Die Elementaranalyse zeigt an, daß Ni und Stickstoff im Molverhältnis 1/2 vorliegen. Der Kohlen- und Wasserstoffwert ist in Übereinstimmung damit, daß eine 1/1 C-C-Verknüpfung des Norbornens mit dem CO_2 zu einem Oxanickelacyclopentanderivat (61a) stattgefunden hat (Ausbeute: 93%). Das IR-Spektrum weist eine charakteristische CO-Schwingungsbande bei 1625 cm^{-1} auf. Schwingungsbanden, die auf Disproportionierungsprodukte gemäß $(\text{Dipy})\text{Ni}(\text{CO})_2$ oder $(\text{Dipy})\text{Ni}(\text{CO}_3)$ hinweisen, sind nicht zu erkennen. Dieser Befund bedeutet, daß bereits durch den Übergang von Lig = TMEDA (16) zu dem etwas schwächer basischen Liganden Dipy (17) nun die CO_2 -Disproportionierung in Gegenwart von Norbornen (65) nicht mehr erfolgt, sondern 61a nahezu quantitativ gebildet wird.

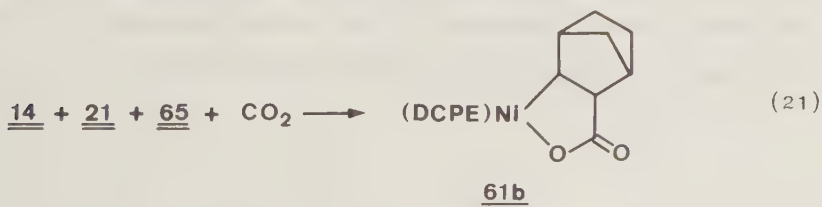
Der Nickela-5-Ring 61a kann gemäß A und B sowohl in der exo-, als auch in der endo-Position des Norborangerüsts ausgebildet werden.



Norbornen (65) wird an Ni(0)-Komplexen stets in exo-Position komplexiert⁵³⁾, d.h. vermutlich wird auch der Nickela-5-Ring in exo-Position angegliedert. Eine Bestätigung dieser Annahme liefert die nach Protonolyse von 61a entstandene exo-Norbornan-2-carbonsäure (66) (Ausbeute: 95%). (Nachweis des exo-Isomeren durch ¹³C-NMR)⁵⁴⁾.



In gleicher Weise gelingt die hier vorgestellte Kupplungsreaktion unter Ausbildung eines Oxanickelacyclopentanons (61b) auch dann, wenn als Ligand der Chelatbildner DCPE (21) eingesetzt wird (Ausbeute: 80%; IR: CO-Schwingungsbande bei 1630 cm⁻¹).



Im Gegensatz zu den Kupplungsprodukten, die bei Einsatz der Liganden Dipy (17) oder DCPE (21) anfallen, ist der für $\text{Lig} = \text{TCP}$ (68) entstandene Nickelakomplex 61c auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan gut löslich. Es gelang daher nicht, das Oxanickelacyclopentanon aus Norbornen und CO_2 mit $\text{Lig} = \text{TCP}$ z.B. durch Umkristallisieren zu reinigen, da eine Abtrennung der ebenfalls gut löslichen Verunreinigungen nicht möglich war.

Analog zu $(\text{DCPE})\text{Ni}(\text{Norbornen})$ (67a) läßt sich auch $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{Norbornen})$ (67b) unmittelbar mit CO_2 zum Kupplungsprodukt 61c umsetzen. Darüber hinaus reagiert aber auch der gut charakterisierte $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{CO}_2)$ -Komplex (4) mit Norbornen zum entsprechenden Nickela-5-Ring (61c).

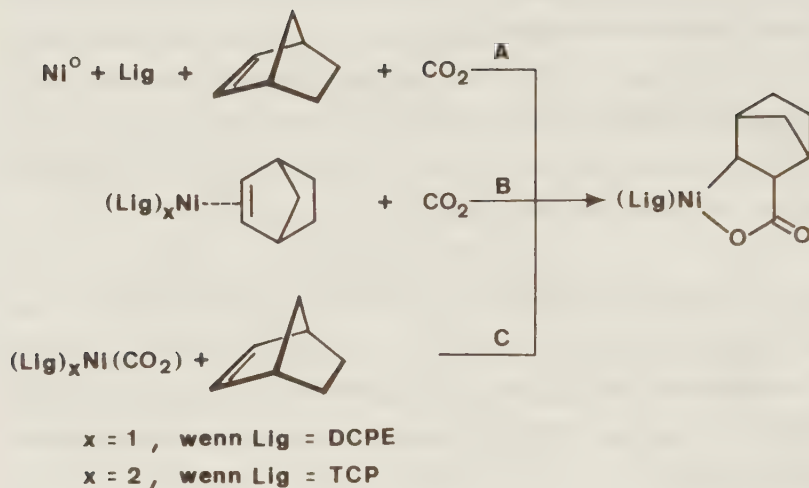
Zusammenfassend ist festzustellen, daß die C-C-Kupplung des Norbornens mit CO_2 auf drei verschiedenen Wegen realisiert werden kann (Schema 19).

A: Durch Umsetzung von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (14) bzw. $(\text{CDT})\text{Ni}$ (15) mit Norbornen (65) und CO_2 sowohl in Gegenwart der Chelatbildner Dipy (17) oder DCPE (21), als auch des einzähnigen Liganden TCP (68).

B: Durch Reaktion von $(\text{Lig})_x\text{Ni}(\text{Norbornen})$ (67) mit CO_2 .
($x = 1$, wenn $\text{Lig} = \text{DCPE}$; $x = 2$, wenn $\text{Lig} = \text{TCP}$)

C: Beim Einwirken von Norbornen auf $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{CO}_2)$ (4).

Schema 19

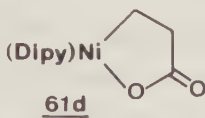


10.2. Mit Ethylen und disubstituierten Alkenen

Nachdem am Beispiel des Norbornens gezeigt werden konnte, daß die nickelinduzierte C-C-Verknüpfung des CO_2 nicht nur mit Alkinen sondern prinzipiell auch mit Alkenen gelingt, war es von Interesse zu prüfen, ob sich dieses Kupplungsprinzip auch auf nichtaktivierte mono- und disubstituierte Alkene, sowie auf das einfachste Alken, das Ethylen, ausdehnen läßt.

Hierzu wurde $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (14) mit Lig = Dipy (17), CO_2 und Ethylen (69) in THF bei Raumtemperatur versetzt (Molverhältnis: $\underline{14}/\underline{17}/\underline{69}/\text{CO}_2 = \text{ca. } 1/1/5/5$). Es bildete sich unmittelbar $(\text{Dipy})\text{Ni}(\text{COD})$, was an der Blaufärbung der Suspension zu erkennen war. Auch nach 10 Tagen Reaktionszeit konnte keine Farbänderung beobachtet werden. Offensichtlich reicht die Komplexierungs-

fähigkeit des Ethylens nicht aus, das chelatisierende COD aus dem (Dipy)Ni(COD)-Komplex zu verdrängen, um dann die C-C-Kupplung mit dem CO₂ zum Oxanickelacyclopentanon 61d einzugehen.



Aufgrund dieser Beobachtung schien es sinnvoll, als Ni(0)-Komponente den 16e-Komplex (CDT)Ni (15) einzusetzen, da das CDT in diesem Komplex bekanntermaßen leicht durch Alkene verdrängt werden kann⁵⁶). So reagiert z.B. 15 in Diethylether bereits bei T = 0°C innerhalb 1 - 2 Stunden mit 69 unter Ausbildung von (H₂C=CH₂)₃Ni⁵⁷).

Wurde an Stelle des (COD)₂Ni (14) jetzt das (CDT)Ni (15) mit Dipy (17), Ethylen (69) und CO₂ bei Raumtemperatur umgesetzt, so konnte bereits nach wenigen Stunden eine Farbänderung der Suspension (dunkelgrün → schwarz) beobachtet werden. Nach 2 Tagen Reaktionszeit wurde ein schwarzer Niederschlag isoliert.

Das IR-Spektrum zeigte, daß dieser Feststoff überwiegend aus (Dipy)Ni(CO₃) und (Dipy)Ni(CO)₂ besteht, d.h. als Hauptreaktion wurde die CO₂-Disproportionierung induziert. Darüber hinaus wies das IR-Spektrum noch eine charakteristische CO-Schwingungsbande bei ca. 1635 cm⁻¹ auf. Die Wellenzahl dieser Bande liegt in dem Bereich, der für die Carboxylatgruppe eines Oxanickelacyclopentanons (61) typisch ist. Offenbar ist neben der Disproportionierung des CO₂ auch dessen C-C-Verknüpfung mit dem Ethylen erfolgt.

Zur Unterdrückung der Disproportionierungsreaktion bieten sich folgende Reaktionsdurchführungen an:

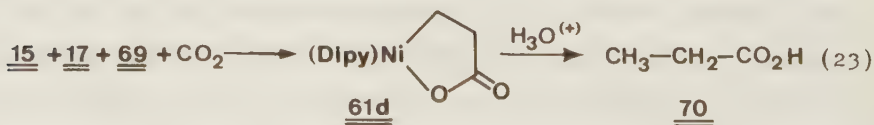
a: Verringerung der CO_2 -Konzentration,

b: Einsatz eines Liganden, der die CO_2 -Disproportionierung nicht induziert.

Zu a:

Führt man die oben beschriebene Umsetzung mit stöchiometrischer CO_2 -Zugabe, d.h. mit einem Molverhältnis $\text{Ni(0)}/\text{CO}_2 = 1/1$ durch, so entsteht innerhalb von 4 Tagen ein dunkelroter Feststoff, dessen IR-Spektrum nun keine Hinweise mehr auf ein CO_2 -Disproportionierungsprodukt liefert. Im CO-Schwingungsbereich zeigt sich jetzt nur noch die charakteristische CO-Bande bei 1635 cm^{-1} . Die durch Elementaranalyse bestimmten C-, H-, N-, und Ni-Werte stimmen gut mit denen für 61d berechneten überein.

Die Protonolyse liefert Propionsäure (70) in 65%iger Ausbeute.



Hierdurch ist sichergestellt, daß nicht nur spezielle aktivierte

Alkene, sondern auch das einfachste Alken, das Ethylen (69), die 1/1 C-C-Verknüpfung mit CO₂ am (Lig)Ni(0)-System eingeht (Ausbeute: 85%).

Das Oxanickelacyclopentanon 61d ist in THF und Toluol schwerlöslich. Die magnetische Messung ergab einen, für Ni(II)-Komplexe anomalen, Wert von $\mu = 1.78$ B.M.

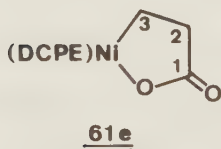
Nickel(II)-Verbindungen, in denen eine tetraedische Koordination vorliegt, weisen i.a. ein magnetisches Moment von $\mu = 3.4 - 4.0$ B.M.⁵⁸⁾ auf, während quadratisch planare Anordnungen demgegenüber diamagnetisch sind⁵⁸⁾. Zur Erklärung des hier gemessenen magnetischen Momentes kann daher u.a. angenommen werden, daß beide geometrischen Anordnungen im Molverhältnis von ca. 1/1 vorliegen. Zur allgemeinen Problematik über anomale magnetische Momente von Nickelkomplexen und deren Deutung sei darüber hinaus auf Lit. 58) verwiesen.

Zu b:

Wie schon am Beispiel der C-C-Verknüpfung von 2-Butin mit CO₂ beschrieben, bewirkt der Ligand DCPE (21) bei Raumtemperatur keine CO₂-Disproportionierung, ist aber in der Lage, die C-C-Verknüpfung des CO₂ mit Alkinen und auch dem Norbornen zu induzieren. In Gegenwart dieses Liganden sollte daher ebenfalls eine Verknüpfung des CO₂ mit dem Ethylen möglich sein. Dazu wurde 15 in Toluol bei -60°C mit 21 und CO₂ versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 7 Tage gerührt (Molverhältnis 15/21/69/CO₂ = ca. 1/1/5/1). Es entstand eine gelbgrüne Suspension. Nach Abdestillieren des Solvens und Zugabe von Pentan konnte ein gelber Fest-

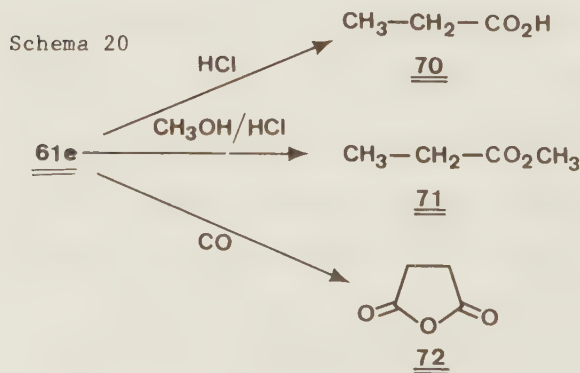
stoff isoliert werden, der sich als das C-C-Kupplungsprodukt 61e aus CO_2 und Ethylen (69) mit Lig = DCPE (21) erwies. (Ausbeute: 50%; diamagnetisch).

Das IR-Spektrum weist wiederum, wie zu erwarten, eine charakteristische CO-Schwingungsbande bei 1620 cm^{-1} auf. 61e ist im Gegensatz zu 61d (Lig = 17) in polaren Lösungsmitteln gut löslich, so daß eine weitere Charakterisierung mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums möglich war. Die Signale der beiden CH_2 -Ringatome liegen bei $\delta = 12.18$ und 37.15 ppm, das des Carboxylat-C-Atoms bei $\delta = 192.20$ ppm.



C^n	$\delta(\text{ppm})$
1	192.20
2	37.15
3	12.18

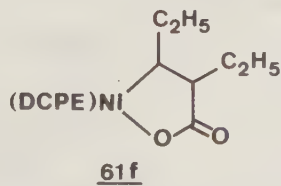
61e ergibt bei Umsetzung mit HCl Propionsäure (70), mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ Propionsäuremethylester (71) (jeweils ca. 65%). Durch Reaktion mit CO entsteht Bernsteinsäureanhydrid (72) (80%), vergl. Schema 20.



Alkylsubstituierte, nichtaktivierte Alkene weisen im Vergleich zum Ethylen oder Norbornen am Ni(0) ein geringeres Komplexierungsvermögen auf⁴⁹⁾. Um auch für diese Substrate eine C-C-Kupplung mit dem CO₂ zu erreichen, wurde daher aufgrund der bei der Verknüpfung des Ethylens mit CO₂ gemachten Erfahrung als Ni(0)-Verbindung immer das (CDT)Ni (15) und nicht das (COD)₂Ni (14) eingesetzt.

Im Gegensatz zum Ethylen gelingt mit 3-Hexen (73) jedoch die C-C-Verknüpfung des CO₂ in Gegenwart von Lig = Dipy (17) nicht. Stattdessen wurden auch bei stöchiometrischer CO₂-Zugabe nur die Produkte der Disproportionierungsreaktion in Form von (Dipy)Ni(CO₃) und (Dipy)Ni(CO)₂ erhalten.

Die C-C-Verknüpfung des 3-Hexens mit CO₂ unter Ausbildung des Nickela-5-Ringes 61f gelingt jedoch dann, wenn als Ligand an Stelle von 17 das Diphosphan DCPE 21 eingesetzt wird. Durch Umsetzung von 15, 21 und 73 mit CO₂ (Molverhältnis 15/21/73/CO₂ = ca. 1/1/5/1) in Toluol (7 Tage, RT) wird 61f in 30%iger Ausbeute erhalten (gelber Feststoff, IR: CO-Schwingungsbande bei 1630 cm⁻¹).



Zusammenfassend ist festzustellen, daß die C-C-Kupplung des CO₂ ganz allgemein auch mit nichtaktivierten Alkenen am Ligand-Ni(0)-System möglich ist. Dabei sind die Reaktionsbedingungen,

wie z.B. die CO_2 -Konzentration und die Wahl des Liganden, jedoch sorgfältig der Komplexierungstendenz und der Reaktivität des eingesetzten Alkens anzupassen, um die CO_2 -Disproportionierung zu vermeiden.

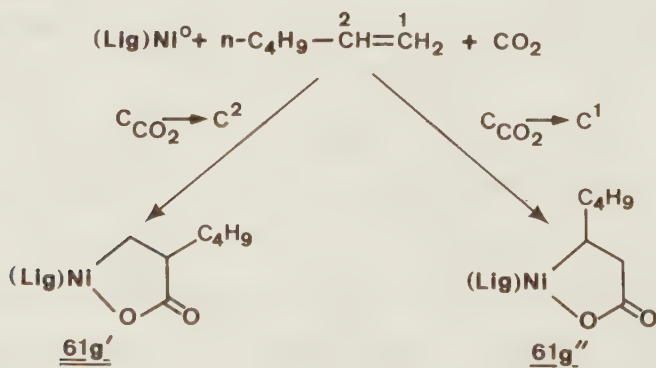
10.3. Mit monosubstituierten Alkenen

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde geprüft, ob sich auch monosubstituierte Alkene (74) wie 1-Hexen (74a) oder Propen (74b) mit CO_2 am $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -System umsetzen lassen.

Monosubstituierte Alkene zeichnen sich dadurch aus, daß sie zwei nicht äquivalente C-Atome (C^1 und C^2) besitzen, an denen eine C-C-Verknüpfung mit dem CO_2 eintreten kann.

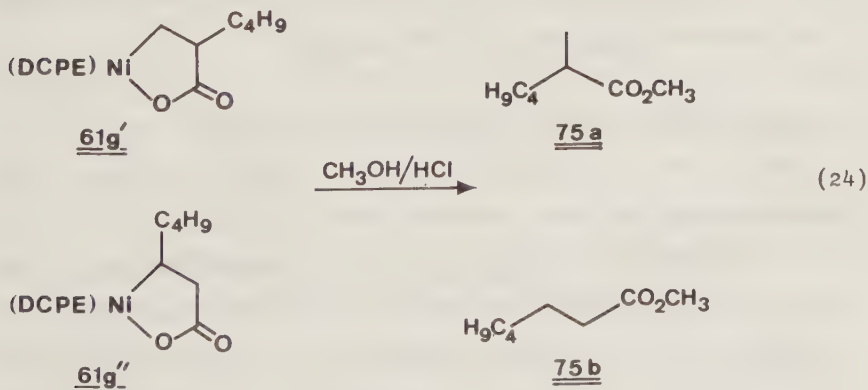
Erfolgt die C-C-Kupplung z.B. mit 1-Hexen (74a) gemäß $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^2$, so sollte der Nickelakomplex 61g', demgegenüber nach $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$ das Isomere 61g'' gebildet werden (Schema 21).

Schema 21



Eine Suspension von (CDT)Ni (15), DCPE (21) und 1-Hexen (74a) in Toluol wurde bei Raumtemperatur mit CO₂ umgesetzt (Molverhältnis: 15/21/74a/CO₂ = 1/1/5/1). Es entstand eine grüngelbe Suspension, aus der nach Zugabe von Pentan das Kupplungsprodukt aus 1-Hexen und CO₂ mit Lig = DCPE in Form des Oxanickelacyclopentanons 61g isoliert werden konnte (45% Gesamtausbeute; IR: CO-Schwingungsbande bei 1630 cm⁻¹; diamagnetisch). 61g fällt zunächst als gelbgrüner Niederschlag an, der jedoch durch Lösen in THF und erneutes Ausfällen mit Pentan gereinigt werden kann und dann als gelber Feststoff analysenrein vorliegt.

Zur Überprüfung, ob eines der Verknüpfungsisomeren 61g' bzw. 61g'' bevorzugt entstanden ist, wurde 61g mit CH₃OH/HCl umgesetzt und die so erhaltenen Carbonsäuremethylester 75a und 75b gaschromatographisch analysiert.



Erfolgt die C-C-Verknüpfung des CO₂ mit dem 1-Hexen statistisch, so sollten 75a und 75b im Molverhältnis von 1/1 vorliegen. Es

zeigte sich jedoch, daß die isomeren Ester 75a und 75b im Molverhältnis von ca. 4/1 entstanden waren.

Korreliert man die Ester 75a und 75b mit den Nickelakomplexen 61g' bzw. 61g'', so bedeutet dieses Ergebnis, daß das Kupplungsprodukt mit $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^2$ gegenüber $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$ überwiegt.

Die Reaktionstemperatur hat einen großen Einfluß auf die Regioselektivität der C-C-Verknüpfungsreaktion.

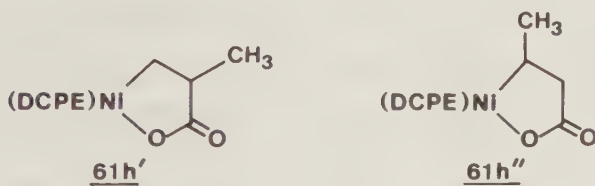
Wird die Umsetzung nicht bei 20°C sondern bei 60°C (40 h) durchgeführt, so erhöht sich der molare Überschuß von 61g' gegenüber 61g'' auf das ca. 25fache. Der Nickelakomplex 61g' besitzt demnach eine höhere thermodynamische Stabilität als 61g''. Dies kann zum Teil darauf zurückgeführt werden, daß 61g' eine Ni-C_{prim}-Bindung aufweist, die offensichtlich stabiler ist als die Ni-C_{sec}-Bindung von 61g''. Darüber hinaus ist die sterische Wechselwirkung der Butylgruppe mit dem voluminiösen DCPE-Liganden in der Anordnung 61g' geringer als in 61g''.

Die Ergebnisse zeigen, daß die C-C-Verknüpfung des CO₂ mit monosubstituierten Alkenen für Lig = DCPE im Sinne einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion erfolgt.

Eine Isomerenverteilung 61g'/61g'' = 25/1 stellt sich auch dann ein, wenn das bei Raumtemperatur erhaltene Komplexmisch mit 61g'/61g'' = 4/1 in Toluol nachträglich 40 h auf 60°C erwärmt wird.

Die hier für 1-Hexen aufgefundene Temperaturabhängigkeit der Regioselektivität der C-C-Verknüpfung zeigt sich auch im Falle

von Propen (74b). Bei Raumtemperatur entstehen die beiden isomeren Nickelkomplexe 61h' ($\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^2$)/61h'' ($\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$) im Molverhältnis von ca. 2/1 (Gesamtausbeute 35%; IR: CO-Schwingungsbande bei 1630 cm^{-1} ; diamagnetisch). Durch nachträgliches Erwärmen dieses Komplexgemisches in Toluol auf 60°C erhöht sich der molare Anteil des thermodynamisch stabileren Oxanickelacyclopentanons 61h' gegenüber 61h'' wiederum etwa auf das 25fache.

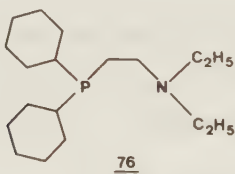
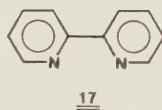
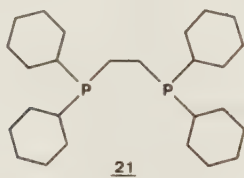


Die C-C-Kupplung von CO_2 mit Alkenen ist bei Einsatz von $\text{Lig} = \text{DCPE}$ (21) demnach reversibel und führt gemäß $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$ zum thermodynamisch stabileren Oxanickelacyclopentanon (61').

Um die C-C-Verknüpfung des CO_2 mit Alkenen an $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -Systemen zu erreichen, erwies sich das chelatisierend wirkende Diphosphan DCPE (21) als besonders geeignet. In Gegenwart von $\text{Lig} = \text{Dipy}$ (17) erfolgt bei Einsatz von Alkenen, die nur eine schwache Komplexierungsfähigkeit aufweisen, wie z.B. 1-Hexen (74a), als Nebenreaktion die reduktive Disproportionierung des CO_2 . Beim Liganden TMEDA (16) konnte diese Disproportionierung selbst unter Zugabe des aktivierten Norbornens (65) nicht vollständig unterdrückt werden.

Es war weiterhin von Interesse zu prüfen, ob die nickelinduzierte C-C-Kupplung von z.B. 1-Hexen (74a) mit CO_2 auch in Gegenwart

eines Chelatbildners gelingt, der als Heteroatome sowohl Stickstoff, als auch Phosphor besitzt. Wenn ein solcher unsymmetrisch substituierter Ligand grundsätzlich die angestrebte Reaktion ermöglicht, dann könnte er unter Umständen einen Einfluß auf die Regioselektivität der Verknüpfungsreaktion haben. Zur Überprüfung wurde das (2-Diethylaminoethyl)dicyclohexylphosphan ($\text{N} \curvearrowright \text{P}$) (76)⁵⁹⁾ gewählt.

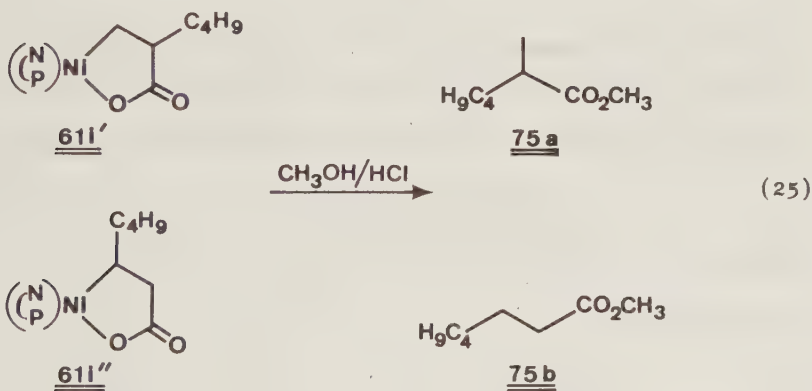


Eine Suspension von $(\text{CDT})\text{Ni}$ (15), 76, 1-Hexen (74a) und CO_2 (Molverhältnis $\text{15/76/74a/CO}_2 = 1/1/5/1$) wurde in Toluol bei Raumtemperatur 7 Tage gerührt. Nach Zugabe von Pentan konnte ein gelbgrüner Feststoff isoliert werden. Die Elementaranalyse ergab ein Molverhältnis für Ni/N/P von $1/1/1$. Das IR-Spektrum zeigt charakteristische CO -Schwingungsbanden bei 1630 und 1655 cm^{-1} , d.h. die Kupplungsreaktion tritt auch mit 76 ein (Ausbeute: 42%). Hinweise auf Disproportionierungsprodukte des CO_2 in Form von $(\text{Lig})\text{Ni}(\text{CO}_3)$ und $(\text{Lig})\text{Ni}(\text{CO})_2$ wurden nicht erhalten.

Die Regioselektivität der C-C-Verknüpfung wurde nach Umsetzung des Nickelakomplexes mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ aufgrund des Verhältnisses der Carbonsäuremethylester 75a und 75b bestimmt.

Hierbei zeigte sich eine unerwartete Isomerenverteilung bezüglich $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^2/\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$. Es wurde jetzt das Oxanickelacyclopentanon 61i'' bevorzugt gebildet, in dem das CO_2 mit dem C^1 -Atom des Hexens verknüpft ist.

Während bei Einsatz von $\text{Lig} = \text{DCPE}$ die isomeren Nickelakomplexe 61g' und 61g'' bei 20°C im Molverhältnis 4/1 entstehen, beträgt die Isomerenverteilung von 61i'/61i'' nun ca. 1/3(!).



Von den beiden isomeren Oxanickelacyclopentanonen sollte 61i' thermodynamisch stabiler sein als 61i'' (Stabilität:

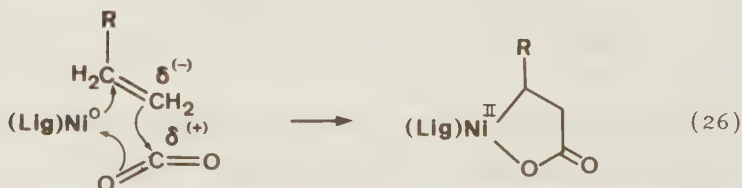
$\text{Ni-C}_{\text{prim}} > \text{Ni-C}_{\text{sec}}$; geringere sterische Wechselwirkung der n-Butylgruppe mit dem Liganden 76)

Aus dem Befund, daß 61i'' bevorzugt entsteht, ist zu folgern, daß

diese Reaktion kinetisch und nicht, wie für Lig = DCPE aufgefunden, thermodynamisch kontrolliert ist. In Übereinstimmung hiermit ist der Kupplungsschritt für Lig = 76 irreversibel. Nachträgliches Erwärmen des bei Raumtemperatur erhaltenen Komplexgemisches mit $\frac{61i'}{61i''} = 1/3$ bewirkt daher keine Änderung der Isomerenverteilung. Der steuernde Einfluß des Liganden 76 zeigt sich auch dann, wenn die Umsetzung direkt bei 60°C durchgeführt wird. Wiederum wird ein Molverhältnis $\frac{61i'}{61i''}$ von 1/3 erhalten.

Die für Lig = 76 aufgefundene Regioselektivität läßt sich wie folgt deuten:

CO₂ besitzt am C-Atom positive^{7),12)}, das C¹-Atom des 1-Hexens hingegen negative Partialladung⁶⁰⁾. Eine Verknüpfungsreaktion am Ligand-Ni(0)-System im Sinne dieser Partialladungen ($C_{CO_2} \rightarrow C^1$) ist also offenbar begünstigt. Sie zeichnet sich im Vergleich zur Verknüpfungsreaktion gemäß $C_{CO_2} \rightarrow C^2$, die zum thermodynamisch stabileren Komplexisomeren führt, durch eine geringere Aktivierungsenergie aus.



Da die C-C-Verknüpfung für Lig = 76 irreversibel ist, bleiben die ursprünglich in einer kinetisch kontrollierten Reaktion gebildeten Isomerenverhältnisse erhalten, während sich für Lig =

DCPE bei höherer Reaktionstemperatur aufgrund der reversiblen Kupplungsreaktion dann das thermodynamisch begünstigte Isomeren-gemisch bildet. Eine Erklärung dafür, warum die Kupplungsreaktion für $\text{Lig} = \underline{76}$ irreversibel ist, kann zur Zeit nicht gegeben werden.

Die bei der Umsetzung monosubstituierter Alkene wie 1-Hexen und Propen mit CO_2 in Abhängigkeit vom Liganden und der Reaktions-temperatur erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammen-gefaßt.

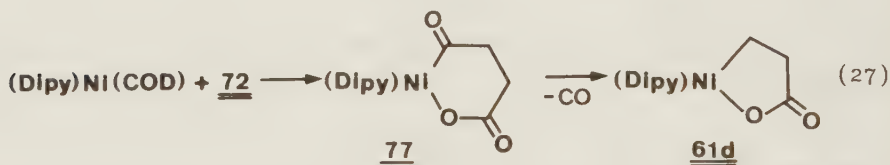
Tabelle 1

Rel. Molverhältnisse der aus $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$, monosubstituierten Alkenen und CO_2 erhaltenen Oxanickelacyclopentanone $\underline{61'}(\text{C}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}^2)/\underline{61''}(\text{C}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}^1)$ in Abhängigkeit vom Liganden und der Temperatur

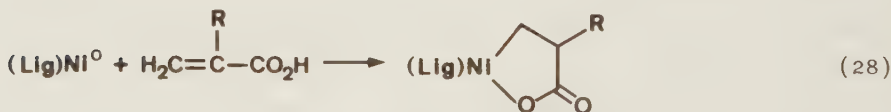
Lig	Alken	T(°C)	<u>61' / 61''</u>
DCPE	1-Hexen	20	4 / 1
DCPE	1-Hexen	60	25 / 1
$\text{N} \curvearrowright \text{P}$	1-Hexen	20	1 / 3
$\text{N} \curvearrowright \text{P}$	1-Hexen	60	1 / 3
DCPE	Propen	20	2 / 1
DCPE	Propen	60	25 / 1

Durch 1/1 C-C-Verknüpfung von Alkenen mit CO_2 sind am $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -System unterschiedlich substituierte Oxanickelacyclopentanone (61) zugänglich. Verbindungen von diesem Typ wurden auch schon auf anderem Wege dargestellt.

So beschreiben E.Uhlig et al.⁶¹⁾, daß die Umsetzung von $(\text{Dipy})\text{Ni}(\text{COD})$ mit Bersteinsäureanhydrid (72) durch oxidative Addition zunächst zum Nickela-6-Ring 77 führt, welcher unter Abspaltung von CO das Oxanickelacyclopentanon 61d liefert.



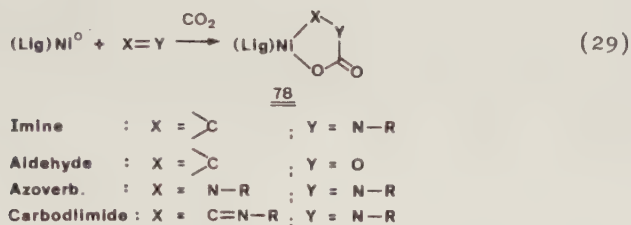
Yamamoto et al.⁶²⁾ konnten weiterhin zeigen, daß durch Reaktion von α, β -ungesättigten Carbonsäuren mit $\text{Ni}(0)$ -Verbindungen in Gegenwart sterisch anspruchsvoller und stark basischer Phosphanliganden ebenfalls Verbindungen dieses Typs entstehen.



Im Verlauf dieser Arbeit wurden unabhängig voneinander sowohl in unserer Arbeitsgruppe als auch von Walther et al. weitere 1/1 Kupplungsreaktionen des CO_2 an $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -Systemen mit Heteroalkenen wie Aldehyden^{40), 63)}, Iminen^{63), 64)}, Azoverbindungen⁶³⁾ und Carbodiimiden⁶⁵⁾ gefunden.

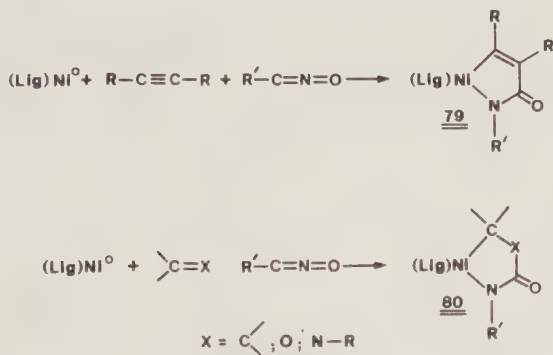
Diese Kupplungsreaktionen verlaufen jedoch nicht im Sinne einer

C-C- sondern immer unter C-N- bzw. C-O-Verknüpfung.



Weiterhin konnte in unserer Arbeitsgruppe gezeigt werden, daß sich nicht nur das CO_2 , sondern auch andere Heterokumulene wie Isocyanate, die formal "Monoimine des CO_2 " darstellen, am $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -System mit Alkinen^{32c), 66)}, Alkenen⁶⁷⁾ und Heteroalkenen⁶⁸⁾ im Molverhältnis 1/1 zu den Nickelheterocyclen 79 und 80 verknüpfen lassen (Schema 22).

Schema 22



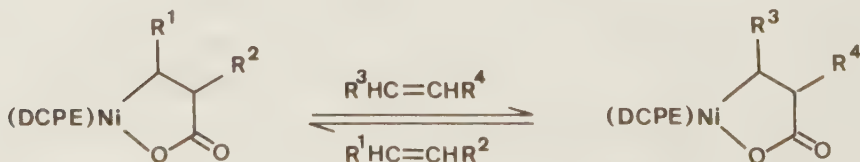
Analog zu den Ergebnissen, die bei der nickelinduzierten Kupplungsreaktion des CO_2 für Lig = 76 erhalten wurden, erfolgt auch hier die C-C-Verknüpfung mit monosubstituierten Alkenen bevorzugt gemäß $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$. Aldehyde und Imine reagieren mit Isocyanaten zu Nickelakomplexen, in denen das nucleophile Heteroatom wiederum ausschließlich mit dem elektrophilen C-Atom des Isocyanats verknüpft vorliegt.

11. Zur Reversibilität der C-C-Verknüpfung

Wie in Abschnitt 10.3. dargelegt, ist die nickelinduzierte C-C-Verknüpfung von CO_2 mit Alkenen zumindest für Lig = DCPE reversibel. Anschaulich läßt sich dies vor allem daran zeigen, daß die Regioselektivität der Kupplungsreaktion bei Einsatz monosubstituierter Alkene temperaturabhängig ist.

Als Konsequenz dieser Beobachtung sollte es daher möglich sein, das in den Oxanickelacyclopentanonen (61) verknüpfte Alken durch ein anderes Alken gemäß Schema 23 auszutauschen.

Schema 23



Zur Überprüfung wurde zunächst getestet, ob das zu 61e mit CO_2 verknüpfte Ethylen (69) durch Norbornen (65) substituiert werden kann. 61e wurde in Toluol suspendiert, mit einem 10 molaren Überschuß 65 versetzt und unter CO_2 -Atmosphäre (1bar) 40 Stunden auf 60°C erwärmt, anschließend das Reaktionsgemisch mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ umgesetzt und die erhaltenen Methylester gaschromatographisch analysiert.

Es zeigte sich, daß nur noch sehr wenig ($<1\%$) Propionsäuremethylester (71), der aus dem Ausgangskomplex 61e entsteht, vorlag. Stattdessen wurde Norbornancarbonsäuremethylester (81) in 35%iger Ausbeute erhalten. Dieser Befund belegt eindeutig, daß die angestrebte Substitution des Ethylens durch Norbornen unter Bildung von 61b stattgefunden hat.

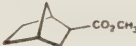
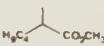
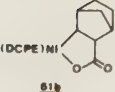
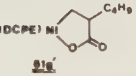
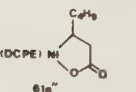
Hiermit ist ein weiterer Beweis für die Reversibilität des nickelinduzierten C-C-Kupplungsschrittes zwischen Alkenen und CO_2 zumindest für $\text{Lig} = \text{DCPE}$ erbracht.

Norbornen besitzt im Vergleich zum Ethylen bezüglich der Kupplungsreaktion mit CO_2 eine ausgeprägtere Reaktivität. Die Substitution des Ethylens (69) aus 61e durch Norbornen (65) wird sicherlich auch durch die leichte Flüchtigkeit des Ethylens begünstigt. Ein Austausch des Norbornens aus 61b gegen ein anderes Alken sollte jedoch ebenfalls grundsätzlich möglich sein, vor allem dann, wenn das schlechter komplexierende oder leichter flüchtige Alken in einem großen Überschuß angeboten wird. Dies ist in der Tat der Fall.

Die gemäß Schema 23 durch Umsetzung verschiedener Oxanickelacyclopentanone (61) mit Alkenen ermittelten Austauschraten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

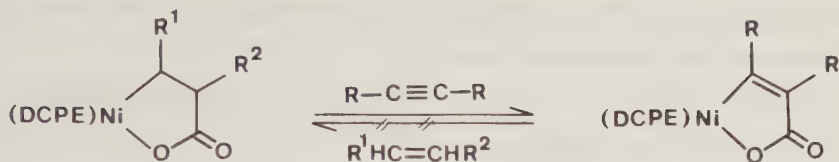
Tabelle 2

Austauschraten bei Umsetzungen der Nickela-5-Ringe (61) mit Alkenen bzw. Alkin (Molverhältnis 61/Alken bzw. Alkin = 1/10) (in Toluol unter CO₂ (1 bar); 60°C; 40h; ermittelt an Methylestern)

Nickela- komplex	Alken	Alkin				
 <u>61a</u>	Norbornen	--	< 1 %	35 %	—	—
	--	2-Butin	< 1 %	—	—	25 %
 <u>61b</u>	1-Hexen	--	--	45 %	< 1 %	15 %
	--	2-Butin	--	< 1 %	—	30 %
 <u>61c</u>	Norbornen	--	--	15 %	6 %	40 %
 <u>61c'</u>		2-Butin	--	--	< 1 %	30 %
	--					20 %

Das zum Oxanickelacyclopentanon verknüpfte Alken läßt sich nicht nur durch andere Alkene, sondern auch durch Alkine substituieren (Schema 24). So wird durch Umsetzung von 61e mit 2-Butin (22) in Toluol (60°C, 40h) und nachfolgender Veresterung mit CH₃OH/HCl neben wenig Propionsäuremethylester (71, aus 61e; < 1%) vor allem (E)-2-Methyl-2-butensäuremethylester (Tiglinsäuremethylester) (82) (aus 18e; 25%) erhalten (Tabelle 2).

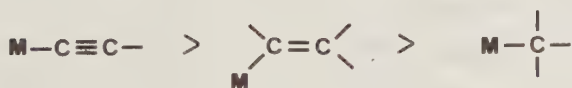
Schema 24



Die Rückreaktion, d.h. die Substitution des in 18e verknüpft vorliegenden Alkins durch ein Alken, z.B. Norbornen (65), findet bei 60°C nicht statt.

Dieser Befund legt nahe, daß Alkin-CO₂-Kupplungsprodukte in Form der Oxanickelacyclopentenone 18 eine höhere thermodynamische Stabilität aufweisen als die entsprechenden Alken-CO₂-Kupplungsprodukte (61). Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Metallkohlenstoff-σ-Bindungen i.a. um so stabiler sind, je höher der s-Charakter des am Metall gebundenen Kohlenstoffatoms ist:

Stabilität:



12. Zum Mechanismus der C-C-Verknüpfung von CO₂ mit Alkenen

Die nickelinduzierte 1/1 C-C-Verknüpfung des CO₂ mit Alkenen läßt sich formal wie folgt beschreiben⁽⁶⁹⁾: Zwei π-gebundene Systeme (Alken und CO₂) werden unter Bildung einer σ-Bindung miteinander

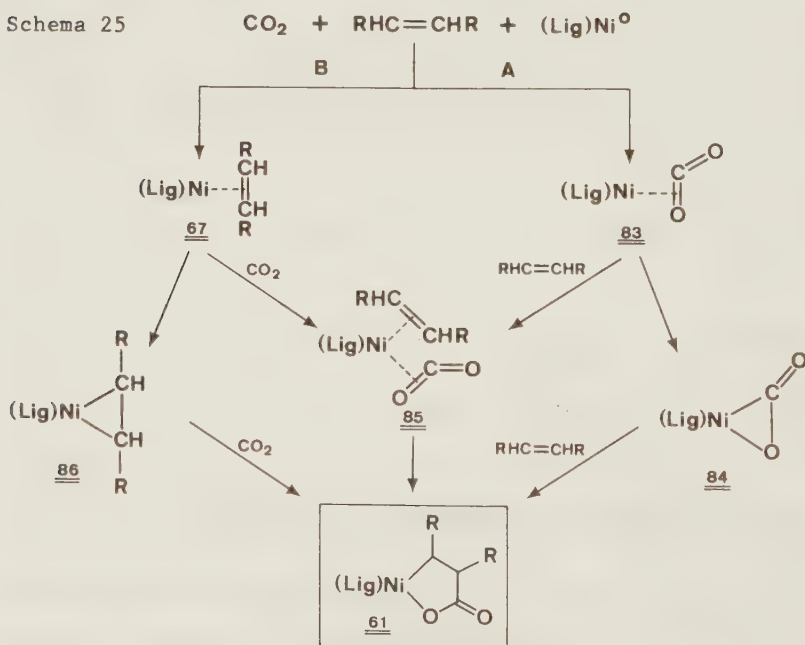
verknüpft. Gleichzeitig entstehen zwei weitere σ -Bindungen zum Metallzentrum. Das Metallatom stellt hierfür 2 Elektronen zur Verfügung und wird dabei oxidiert.

Zusammengefaßt läßt sich die Elektronenbilanz dieser Kupplungsreaktion durch Gln 30 ausdrücken.



Der Mechanismus der Ni(0)-induzierten C-C-Verknüpfung zwischen CO_2 und dem Alken kann über zwei alternative Reaktionswege formuliert werden (Schema 25).

Schema 25



Gemäß A wird die Reaktion zunächst durch eine Komplexierung des CO_2 am Nickel zu 83 eingeleitet, worauf sich die eigentliche C-C-Verknüpfung mit dem Alken wie folgt anschließt:

a: 83 kann nicht nur als π -Komplex, sondern auch als ein Oxanickelacyclopropanon (84) aufgefaßt werden. Durch Insertion des Alkens in die Ni-C- σ -Bindung von 84 entsteht das Oxanickelacyclopentanon 61.

b: An den CO_2 -Komplex 83 (16e-Komplex) wird über eine freie Koordinationsstelle das Alken unter Ausbildung des Zwischenkomplexes 85 (18e-Komplex) fixiert, worauf unmittelbar im Zuge eines elektrocyclischen Ringschlusses die C-C-Kupplung zum Nickela-5-Ring (61) stattfindet.

Gemäß B erfolgt primär die Alken-Koordinierung zu 67, worauf sich dann mit dem CO_2 -wiederum auf zwei verschiedenen Wegen- die C-C-Kupplungsreaktion anschließt.

a: 67 kann nicht nur als π -Komplex, sondern auch ein Nickelacyclopropan (86) aufgefaßt werden. 61 entsteht jetzt durch Insertion des CO_2 in die Ni-C- σ -Bindung von 86.

b: Durch Komplexierung des CO_2 an den 16e-Komplex 67 wird wiederum der 18e-Zwischenkomplex 85 gebildet, der in der oben beschriebenen Weise das Kupplungsprodukt 61 ergibt.

Einen Hinweis darauf, ob der C-C-Verknüpfung primär eine CO_2 - oder eine Alken-Komplexierung am Ni vorangeht, sollten Unter-

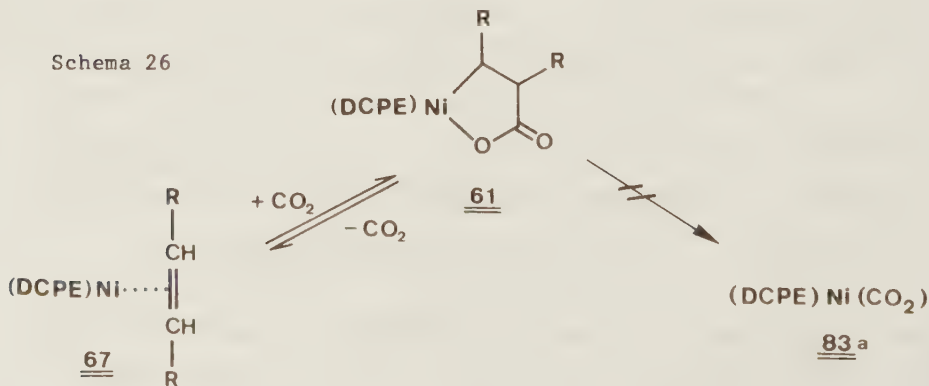
suchungen liefern, die zeigen, welches der beiden Substrate nach dem C-C-Bindungsbruch leichter aus der Koordinationsphäre des Nickels abdissoziiert.

Hierzu bietet sich die Thermolyse der Oxanickelacyclopentanone an. So könnte es bereits durch einfaches Erwärmen der Nickela-5-Ringe in einem Solvens möglich sein, das verknüpfte CO₂ oder aber das Alken abzuspalten, um dann entweder einen Ni-Alken- bzw. einen Ni-CO₂-Komplex zu erhalten. Auf diese Weise ließe sich dann erkennen, welches Substrat besser am Ni komplexiert wird.

Leitet man Ethylen (65) (1 bar) bei 60°C durch eine Suspension von 61e in Toluol, so wird das als Carboxylat gebundene CO₂ freigesetzt, welches sich durch Reaktion mit Barytwasser als BaCO₃ nachweisen läßt. Aus der Reaktionslösung wird nach 48h in nahezu quantitativer Ausbeute der (DCPE)Ni(Ethylen)-Komplex (67c) isoliert.

Analog verhält sich der Nickela-5-Ring aus CO₂ und Norbornen. Auch hier wird das CO₂ aus dem Kupplungsprodukt 61b leicht abgespalten, wobei der (DCPE)Ni(Norbornen)-Komplex (67a) entsteht (Schema 26).

Schema 26



Demgegenüber gelang es bei 60°C nicht, durch Zugabe von CO₂ die Verdrängung des Alkens aus den Oxanickelacyclopentanonen unter Bildung eines (DCPE)Ni(CO₂)-Komplexes (83a) zu erzwingen. Der Nickela-5-Ring blieb unverändert zurück. Diese Ergebnisse belegen eindeutig, daß sowohl Ethylen als auch Norbornen besser am Ni(0) komplexieren als das CO₂.

Die bevorzugte Abspaltung des CO₂ aus den Oxanickelacyclopentanonen (61) spiegelt sich auch in den Massenspektren von 61b und 61e wieder. So ergibt 61b keinen Molekülpeak (M^+) m/z 618 sondern nur das Fragmentation m/z 574, welches aus M^+ durch CO₂-Abspaltung entsteht. Das Kupplungsprodukt aus Ethylen und CO₂ (61e) liefert entsprechend m/z 508 ($M^+ - CO_2$) und nicht den Molekülpeak (M^+) m/z 552.

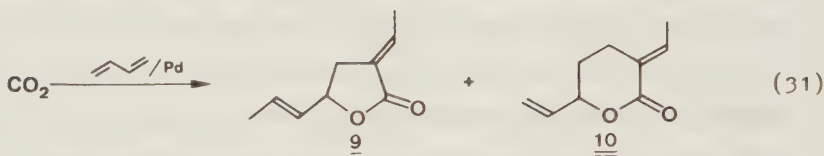
Diese Befunde zeigen deutlich, daß nach dem C-C-Bindungsbruch das CO₂ wesentlich leichter aus der Koordinationsphäre des Nickels verdrängt wird als das Alken.

Aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität ist daher zu folgern, daß die Bildung der Oxanickelacyclopentanone (61) zunächst durch eine Alken-Koordinierung (67) und nicht durch eine primäre CO₂-Komplexierung (83) eingeleitet wird. Ob der darauf erfolgende C-C-Verknüpfungsschritt des Alkens mit dem CO₂ über 85 in einer konzertierten Reaktion verläuft, oder ob das CO₂ in die Ni-C- σ -Bindung eines Nickelacylopropan (86) insertiert, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden.

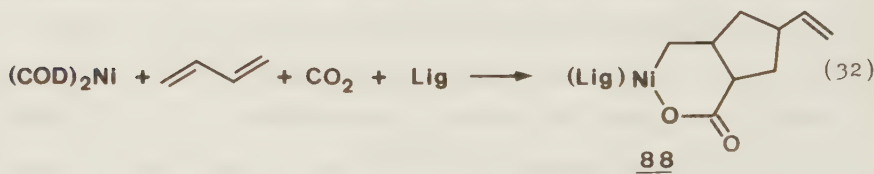
13. C-C-Verknüpfung von CO₂ mit 1,3-Dienen

13.1. Mit Butadien

Butadien (87) reagiert mit CO₂ an Pd-Katalysatoren im Sinne einer Cocyclotrimerisierung zu 5- und 6-gliedrigen Lactonen (9 und 10)²⁶⁾.



Eine entsprechende nickelkatalysierte Reaktion gelang bisher nicht. S.Stobbe konnte jedoch zeigen, daß Butadien (87) mit CO₂ unter geeigneten Reaktionsbedingungen am (Lig)Ni(0)-System im Sinne einer 2/1-Kupplung zum Nickelacyclus 88 reagiert³¹⁾.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob sich neben Alkinen und Monoenen auch 1,3-Diene mit CO₂ im Molverhältnis 1/1 verknüpfen lassen. Wenn dies gelingt, dann könnten solche Kupplungsreaktionen als Elementarschritte für neuartige über-

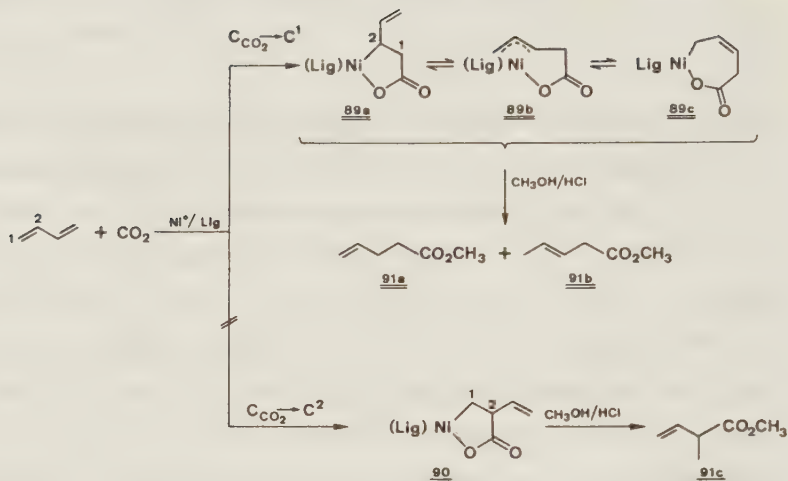
gangsmetallinduzierte Umsetzungen von 1,3-Dienen mit CO_2 angesehen werden. Zur Überprüfung wählte ich zunächst das 1,3-Butadien (87).

Eine Suspension von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (14), Dipy (17) und 87 (Molverhältnis $\underline{14/17/87} = \text{ca. } 1/1/10$) wurde bei -60° mit CO_2 gesättigt, innerhalb 24h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 48h unter CO_2 -Atmosphäre (1bar) gerührt. Hierbei entstand ein dunkelroter Feststoff. Das IR-Spektrum zeigt eine charakteristische CO -Schwingungsbande bei $\text{ca. } 1635 \text{ cm}^{-1}$, was darauf hinweist, daß eine C-C-Verknüpfung des Diens mit dem CO_2 erfolgt ist. Die Elementaranalyse belegt, daß Butadien mit CO_2 , wie angestrebt, im Molverhältnis 1/1 verknüpft wurde (Ausbeute 90%). Der Komplex ist diamagnetisch, in THF und unpolareren Lösungsmitteln wie Toluol schwerlöslich.

Butadien kann formal als monosubstituiertes Ethylen, als ein "Vinylethylen" angesehen werden. Daher sind prinzipiell, wie bei den monosubstituierten Alkenen ausgeführt, wiederum zwei isomere Verknüpfungsarten möglich.

So sollte durch Verknüpfung des C_{CO_2} mit dem C^1 -Atom des Diens das Isomere 89, durch Kupplung des C_{CO_2} mit dem C^2 -Atom hingegen das Isomere 90 gebildet werden (Schema 27).

Schema 27



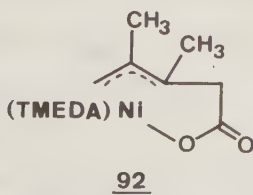
Die C/C-Kupplung des CO_2 mit dem C^1 -Atom des Diens zu 89 ergibt zunächst einen Nickelakomplex, in dem eine η^1 -Allylanordnung gemäß 89a vorliegt. 89a kann über die η^3 -Allylform 89b^{+) mit der zweiten η^1 -Allylstruktur 89c im Gleichgewicht stehen. Durch Umsetzung von 89 mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ können daher zwei isomere Methylester (91a und 91b) entstehen, die sich nur in der Lage der Doppelbindung unterscheiden. Das Verknüpfungsprodukt 90 sollte demgegenüber, da sich keine η^3 -Allylstruktur ausbilden kann, durch Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ nur einen, den 2-Methyl-3-butensäuremethylester 91c, liefern.}

^{+) Die Substitution der Allylgruppe (syn oder anti) ist nicht festgelegt; vergl. hierzu S. 81.}

Zur Überprüfung, in welcher Weise die C-C-Kupplung des Diens mit dem CO_2 erfolgt ist, wurde das Kupplungsprodukt mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ verestert und die erhaltenen Methylester gaschromatographisch analysiert. Es ließen sich nur die beiden Pentensäuremethylester 91a und 91b (Molverhältnis 91a/91b = ca. 1/1) nachweisen, die aus dem Nickelakomplex 89 (mit $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$) herleitbar sind. Hinweise auf 91c, d.h. auf eine C-C-Verknüpfung gemäß $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^2$ ergaben sich nicht.

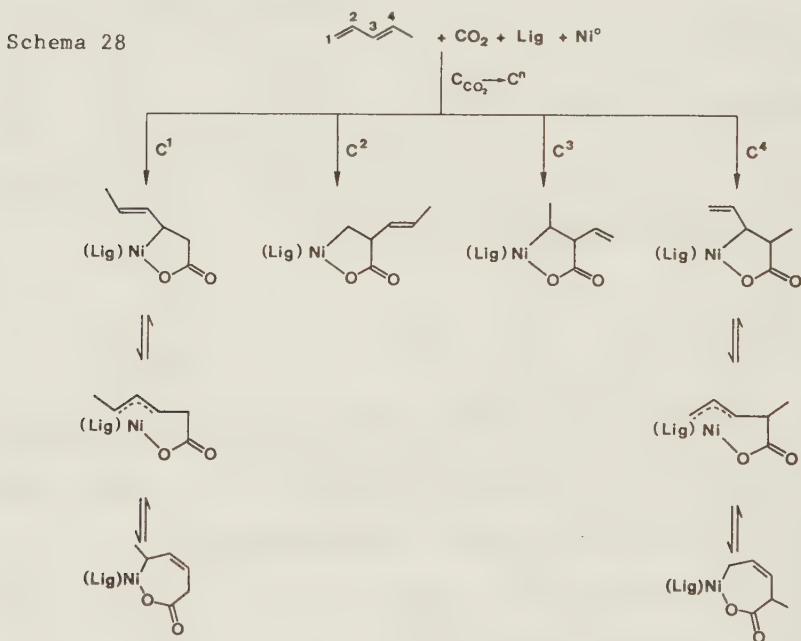
Offensichtlich ist die Ausbildung der η^3 -Allylform 89b derart begünstigt, daß die zu 90 führende alternative C-C-Kupplung nicht stattfindet oder aufgrund einer reversiblen C-C-Verknüpfung letztlich das stabilere Isomere 89 liefert.

An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß unabhängig von meinen Untersuchungen auch von Walther et al. die C-C-Verknüpfung von 1,3-Dienen mit CO_2 am $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -System im Sinne einer 1/1 Kupplung beschrieben wurde⁷⁰⁾. Die Röntgenstrukturanalyse des Kupplungsproduktes aus CO_2 und 2,3-Dimethylbutadien mit $\text{Lig} = \text{TMEDA}$ (92) zeigt, daß auch in 92 eine η^3 -Allylanordnung vorliegt⁷¹⁾. Dies ist in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen, die bei der C-C-Verknüpfung von Butadien mit CO_2 zu 89 erhalten wurden.



13.2. Mit Piperylen

Piperylen (1,3-Pentadien) (93) weist als methyldsubstituiertes Butadien 4 C-Zentren auf, an denen eine C-C-Verknüpfung mit dem C-Atom des CO₂ stattfinden kann. Die so prinzipiell möglichen Kupplungsprodukte sind in Schema 28 zusammengestellt.



Zur Überprüfung, in welcher Weise die Verknüpfung des CO₂ mit dem Piperylen erfolgt, wurde (COD)₂Ni (14) zusammen mit DCPE (21) und E/Z-Piperylen (E/Z = ca. 67/33) (93a) in THF gegeben (Molverhältnis 14/21/93a = ca. 1/1/5), die Suspension zunächst bei -60°C mit CO₂ gesättigt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und unter CO₂-Atmosphäre (1bar) weitere 48h gerührt. Die Aufarbeitung lieferte einen orangefarbenen diamagnetischen Feststoff, der in

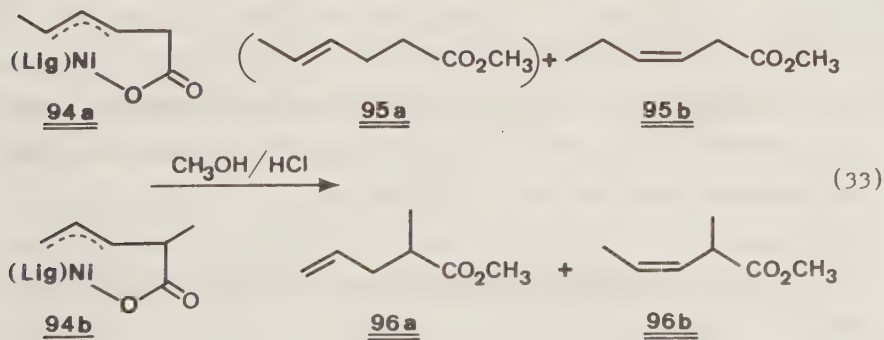
Toluol mäßig, in THF hingegen relativ gut löslich ist. Das IR-Spektrum weist eine CO-Schwingungsbande bei 1605cm^{-1} auf. Die Elementaranalyse ist in Übereinstimmung damit, daß auch beim Einsatz von Piperylen die 1/1 C-C-Kupplung mit CO_2 zum entsprechenden Nickelakomplex (94) erfolgt ist (Ausbeute 70%). Um die Verknüpfungsart (siehe Schema 28) zu bestimmen, wurde der Nickelakomplex mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ versetzt, und die erhaltenen Methyl-ester gaschromatographisch analysiert. Es ließen sich folgende Ester nachweisen:

3-Hexensäuremethylester (95b)

2-Methyl-4-pentensäuremethylester (96a)

2-Methyl-3-pentensäuremethylester (96b).

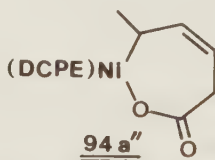
Die Doppelbindung von 95b und 96b ist Z-konfiguriert (GC-Vergleich mit Referenzsubstanzen). 95 korreliert nur mit dem Nickelakomplex 94a, 96a und 96b lassen sich entsprechend nur von 94b herleiten. Durch C-C-Verknüpfung gemäß $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$ entsteht ein Kupplungsprodukt (Schema 28), aus dem durch Veresterung ebenfalls ein 2-Methyl-3-pentensäuremethylester gebildet werden könnte. Im Gegensatz zu 96b sollte dieser jedoch E-konfiguriert sein.



Durch die nickelinduzierte C-C-Verknüpfung des Piperylens (93) mit CO₂ entstehen also nur solche Komplexisomere, die eine η^3 -Allylstruktur ausbilden können⁺). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die bereits für die C-C-Kupplung von CO₂ mit Butadien (87) erhalten wurden.

94a sollte aufgrund seiner η^3 -Allylanordnung nach Veresterung neben 95b auch noch den 4-Hexensäuremethylester (95a) liefern, der sich jedoch nicht nachweisen ließ. Hieraus läßt sich ableiten, daß

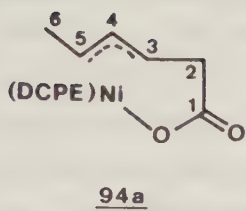
- a: 94a nicht in der vorgeschlagenen η^3 -, sondern überwiegend in der η^1 -Allylform 94a'' vorliegt, oder
- b: die Veresterung ausschließlich aus 94a'' erfolgt.



Unter Verwendung von E-Piperylen (97%) konnte ein Nickelakomplex dargestellt werden, der nahezu ausschließlich aus dem Verknüpfungsisomeren 94a besteht (siehe Abschnitt 14.).

Das ¹³C-NMR-Spektrums zeigt drei charakteristische Signale bei $\delta = 59.17, 83.49$ und 107.79 ppm, die der η^3 -Allylgruppe (C³, C⁴ und C⁵) von 94a zugeordnet werden können. Eine η^1 -Allylanordnung sollte demgegenüber für die sp²-hybridisierten C-Atomen zwei Signale im Bereich von 100 - 150 ppm liefern. Das C-Atom der Carboxylatgruppe erscheint bei $\delta = 181.84$ ppm.

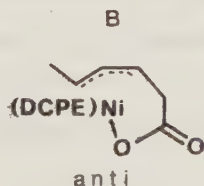
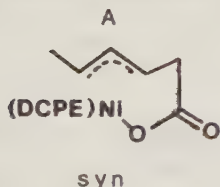
⁺) Die Substitution der Allylgruppe (syn oder anti) ist nicht festgelegt, vergl. S. 81.



C ⁿ	δ (ppm)
1	181.84
2	38.70
3	83.49
4	107.79
5	59.17
6	20.26

Hierdurch ist belegt, daß 94a zumindest in Lösung tatsächlich eine η^3 -Allylstruktur aufweist. Die Veresterung von 94a zu 95b verläuft daher vermutlich über 94a''.

Das Signal bei 20.26 ppm deutet darüber hinaus auf eine syn-Methylgruppe hin. Die Verschiebung von C² läßt demgegenüber keine eindeutige Aussage über eine syn- bzw. anti-Substitution gemäß A oder B zu.



Auch ein ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃; RT) liefert diesbezüglich keine zusätzliche Information.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird daher nicht zwischen syn- und anti-Substitution der η^3 -Allylgruppe (bezogen auf C²) differenziert.

14. Zur Regioselektivität der nickelinduzierten C-C-Verknüpfung von CO₂ mit Piperylen

Bei der Umsetzung von (COD)₂Ni (14) mit Lig = DCPE (21), CO₂ und E/Z-Piperylen (93a) (E/Z = ca. 67/33; RT, 48h) entstehen Nickela-komplexe, die nach der Veresterung mit CH₃OH/HCl den n-Hexensäureester 95b sowie die beiden iso-Hexensäureester 96a und 96b im Molverhältnis 95b/ (96a + 96b) von ca. 1/1 liefern. Dies läßt den Schluß zu, daß die durch C-C-Verknüpfung des Piperylens mit dem CO₂ entstandenen isomeren Nickelakomplexe 94a und 94b ebenfalls in äquimolaren Mengen vorliegen.

In Abschnitt 11. wurde eindeutig belegt, daß die C-C-Kupplung von Alkenen mit CO₂ reversibel ist. Anschaulich zeigte sich dies daran, daß die Regioselektivität der Verknüpfungsreaktion mit 1-Hexen bzw. Propen temperaturabhängig ist.

Es lag daher nahe zu prüfen, ob sich beim Kupplungsprodukt aus Piperylen und CO₂ ebenfalls eine temperaturabhängige Isomerenverteilung bezüglich 94a/94b ergibt.

Hierzu wurde der Nickelakomplex 94 (mit 94a/94b = ca. 1/1) in Toluol suspendiert und unter Zugabe von E/Z-Piperylen (93a) und CO₂ (1bar) auf 60°C erwärmt. Zur Überprüfung, ob eine Änderung der Isomerenverteilung eingetreten ist, wurde nach 48h das Solvens abdestilliert, der Rückstand verestert und die entstandenen Methylester gaschromatographisch analysiert. Das Molverhältnis der Ester 95b/(96a + 96b) beträgt ca. 1/6. Dieses Ergebnis bedeutet, daß jetzt das Isomere 94b gegenüber 94a dominiert (94a/94b = ca. 1/6).

Wie schon für Monoene belegt, ist offensichtlich auch die nikkelinduzierte C-C-Kupplung des CO_2 mit dem Piperylen zumindest für Lig = DCPE reversibel. Bei erhöhter Reaktionstemperatur wird hauptsächlich das thermodynamisch stabilere Isomere 94b gebildet, was möglicherweise darauf zurückgeführt werden kann, daß in 94b die sterische Wechselwirkung der außenständigen Methylgruppe mit dem voluminösen DCPE-Liganden geringer ist als in 94a.

Es liegt nahe, daß die Regioselektivität der C-C-Verknüpfung von Piperylen mit CO_2 nicht nur von der Reaktionstemperatur, sondern auch, wie bereits für Monoene gezeigt, vom eingesetzten Liganden abhängen kann. Auf eine Versuchsreihe, durch Ligandenvariation die Regioselektivität der Kupplungsreaktion zu beeinflussen, wurde jedoch verzichtet. Stattdessen sollte geprüft werden, welche Auswirkung das E/Z-Verhältnis des eingesetzten Piperylens auf die Isomerenverteilung von 94a/94b hat.

Hierzu wurde an Stelle des E/Z-Isomerengemisches (93a) (E/Z = 67/33) zum einen reines Z- (93b), zum anderen reines E-Piperylen (93c) eingesetzt (Isomerenreinheit jeweils ca. 97%).

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Rel. Molverhältnis der aus Ni(0), DCPE, Piperylen und CO₂ erhaltenen Nickela-komplexe 94a/94b in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Liganden, ermit-telt anhand der Methylester 95a/(96a + 96b)

	E/Z	T(°C)	<u>94a/94b</u>
A	67/33	20	1 / 1
B	67/33	60	1 / 6
C	"Z"	20	1 / 6
D	"E"	20	15 / 1
E	"E"	60	1 / 10

So liefert Z-Piperylen (93b) bereits bei Raumtemperatur ein Komplexgemisch, in dem 94a/94b im Molverhältnis von ca. 1/6 vorliegen. Demgegenüber wird bei Einsatz von E-Piperylen (93c) nahezu ausschließlich das Verknüpfungsisomere mit $C_{CO_2} \rightarrow C^1$ gebildet (94a/94b = ca. 15/1). Wird dieses Komplexgemisch nachträglich unter Zugabe von E-Piperylen und CO₂ (1bar) in Toluol 40h auf 60°C erwärmt, so zeigt sich wiederum die Tempera-turabhängigkeit der Verknüpfungsregioselektivität. Es wird ein Isomerengemisch erhalten, in dem jetzt kaum noch 94a, sondern hauptsächlich 94b vorliegt (94a/94b = ca. 1/10).

Eine Erklärung dafür, daß das E/Z-Verhältnis des eingesetzten Piperylens einen solchen deutlichen Einfluß auf die Regioselek-tivität der C-C-Verknüpfung hat, kann zur Zeit nicht gegeben wer-den.

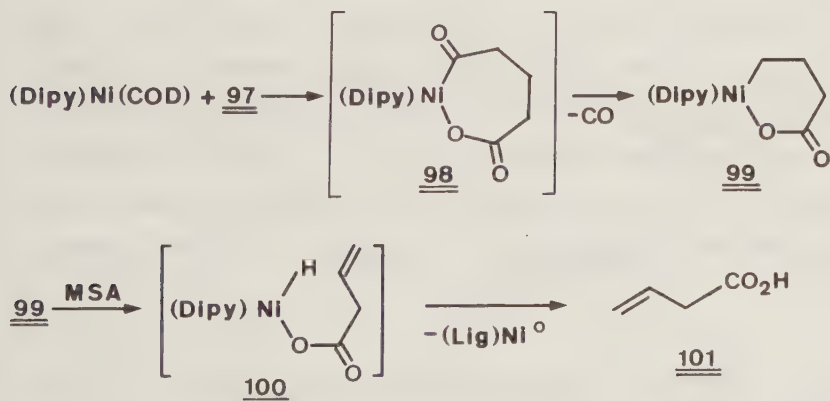
Abschließend sei noch eine neuartige Reaktion angeführt, die bei der Umsetzung des Kupplungsproduktes aus Piperylen und CO_2 mit MSA eintritt.

15. Sorbinsäure durch Ni(0)-induzierte Umsetzung von Piperylen mit CO_2

Während der Ausführung der vorliegenden Arbeit wurde von Yamamoto et al.⁷²⁾ eine interessante Reaktion publiziert. Die Autoren konnten zeigen, daß durch Einwirken von Glutarsäureanhydrid (97) auf $(\text{Dipy})\text{Ni}(\text{COD})$ über den Nickela-7-Ring 98 und Abspaltung eines Moläquivalents CO der Nickela-6-Ring 99 entsteht.

Der Nickelakomplex 99 zeigt bei Umsetzung mit MSA ein unerwartetes Reaktionsverhalten; er liefert in ca. 100%iger Ausbeute die 3-Butensäure 101 (Schema 29).

Schema 29



Als Bildungsmechanismus wird angenommen, daß zunächst durch β -Wasserstoffeliminierung eine Nickelhydridspezies (100) entsteht, die unter reduktiver Eliminierung 101 ergibt.

Es lag nahe, eine entsprechende Umsetzung mit dem Piperylen-CO₂-Kupplungsprodukt (94) durchzuführen.

Der Nickelakomplex 99 besitzt ein gesättigtes Ringsystem; durch Reaktion mit MSA entsteht eine einfach ungesättigte Carbonsäure.

Die nickelinduzierte C-C-Verknüpfung von Piperylen mit CO₂ erfolgt nur an einer der beiden Doppelbindungen des Diens, daher liegt im Kupplungsprodukt 94 formal noch eine Mehrfachbindung vor. Dies zeigt sich auch daran, daß durch Veresterung des Nickelakomplexes 94 mit CH₃OH/HCl einfach ungesättigte Methyl-ester entstehen. Wenn sich das von Yamamoto et al. vorgestellte Reaktionsprinzip auch auf die Umsetzung von 94 mit MSA übertragen läßt, dann könnten auf diesem Wege zweifach ungesättigte Carbonsäuren zugänglich sein.

Zur Überprüfung wurde das nach A (Tabelle 3) aus (COD)₂Ni (14), DCPE (21), CO₂ und E/Z-Piperylen (93a) hergestellte Komplexgemisch mit 94a/94b = ca. 1/1 in THF suspendiert, mit einem 2 molaren Überschuß MSA versetzt und auf 60°C erwärmt. Bereits nach wenigen Stunden entstand eine homogene Lösung, was eine Reaktion von 94 mit MSA andeutete. Nach 24h wurde das Solvens abdestilliert.

Wenn die Umsetzung in der gewünschten Weise erfolgt ist, dann sollte sich die entsprechende Säure unmittelbar, d.h. ohne

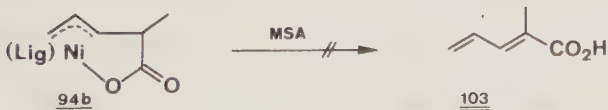
Protonolyse, aus dem Reaktionsgemisch isolieren lassen. In der Tat wurde durch Sublimation im Vakuum (10^{-4} bar, 100°C) ein farbloser Feststoff abgetrennt. Der Fp. von 131°C deutete bereits an, daß offenbar Sorbinsäure (2,4-Hexadiensäure) (102) (Fp. = 134.5°C)^{73a)} entstanden war. Eine Bestätigung dieser Vermutung lieferte das IR-Spektrum (Ausbeute: ca. 40%).

16. Zum Bildungsmechanismus der Sorbinsäure aus Piperylen und CO_2

Die C-C-Verknüpfung von CO_2 mit Piperylen führt, wie bereits erwähnt, zur Ausbildung zweier isomerer Kupplungsprodukte 94a und 94b, deren relatives Molverhältnis sowohl von der Reaktionstemperatur, als auch dem E/Z-Verhältnis des eingesetzten Diens abhängt. Sorbinsäure (102) kann als n-Carbonsäure nur aus dem Verknüpfungsisomeren 94a gebildet werden. Eine 2-Methylpentadiensäure (103), wie sie aus 94b herleitbar ist, wurde nicht nachgewiesen.



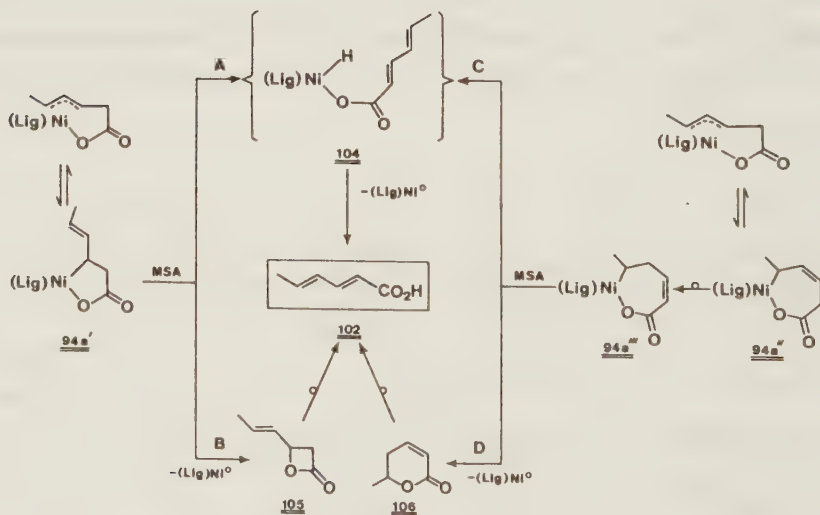
(34)



Für die Bildung der Sorbinsäure aus dem Kupplungsprodukt 94a durch Umsetzung mit MSA können, ausgehend von den beiden η^1 -Allylstrukturen 94a' und 94a'', zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsfolgen angenommen werden (Schema 30):

1. Die Reaktion wird durch eine β -Wasserstoffeliminierung unter Ausbildung der Nickelhydridcarboxylatspezies 104 eingeleitet, worauf im Zuge einer reduktiven Eliminierung 102 entsteht.
2. Durch reduktive Eliminierung werden die Lactone 105 bzw. 106 gebildet, die unmittelbar zu 102 isomerisieren.

Schema 30



Die so möglichen 4 Reaktionswege A, B, C und D lassen sich wie folgt beschreiben:

A: Die β -Wasserstoffeliminierung unter Ausbildung von 104 erfolgt ausgehend von 94a', worauf die reduktive Eliminierung 102 liefert.

B: 94a' ergibt durch reduktive Eliminierung zunächst ein vinylsubstituiertes β -Propiolacton 105, das zu 102 isomerisiert.

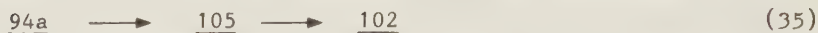
C: Die Doppelbindung von 93a'' wandert in die α,β -Position zur Carboxylatgruppe unter Ausbildung des Nickelakomplexes 94a'''. Ausgehend von 94a''' entsteht durch β -Wasserstoffeliminierung entweder wiederum der Zwischenkomplex 104, oder

D: durch reduktive Eliminierung das Dihydropyron 106 (Parasorbinsäure), welches zur Sorbinsäure isomerisiert.

Die Bildung der Sorbinsäure über C und D setzt voraus, daß die Doppelbindung von 94a'' zunächst in die α,β -Position zur Carboxylatgruppe wandert.

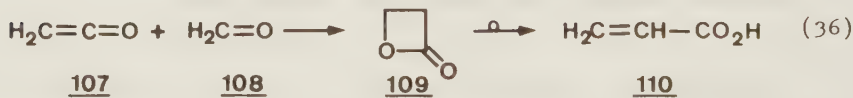
Durch Veresterung des Kupplungsproduktes aus Piperylen konnte jedoch kein α,β -ungesättigter Methylester nachgewiesen werden. Die Isomerisierung der Doppelbindung findet demnach offensichtlich nicht statt, so daß der Bildungsmechanismus für 102 gemäß C bzw. D unwahrscheinlich ist.

Meiner Meinung nach verläuft die nickelinduzierte Bildung der Sorbinsäure aus Piperylen und CO_2 gemäß Reaktionsfolge B, in der als Zwischenstufe das vinylsubstituierte β -Propiolacton 105 entsteht.

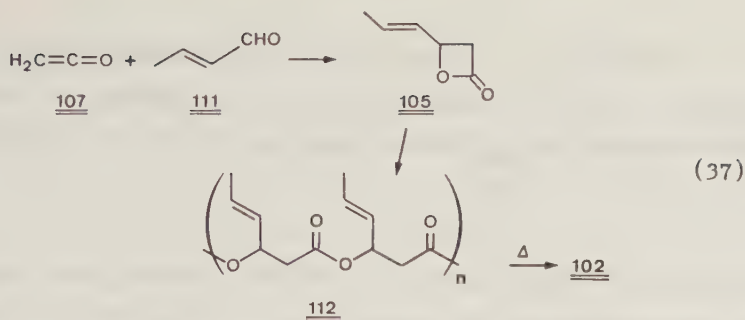


Zur Unterstützung dieser Annahme seien zwei Beispiele für die Synthese einer ungesättigten Carbonsäure aufgeführt, bei denen intermediär ein β -Propiolacton gebildet wird.

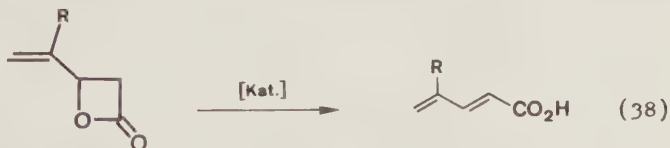
Acrylsäure kann durch Umsetzung von Keten (107) mit Formaldehyd (108)⁷⁴⁾ dargestellt werden. Zunächst entsteht hierbei durch eine $[2+2']$ -Cycloaddition das unsubstituierte β -Propiolacton 109, welches jedoch unter geeigneten Reaktionsbedingungen rasch zur Acrylsäure (110) isomerisiert.



Auch für die technische Sorbinsäuresynthese⁷³⁾ besitzt das β -Propiolacton 105 als Zwischenstufe große Bedeutung. So führt die Addition von Keten (107) an 2-Butenal (111) zunächst zu 105, welches jedoch unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, sondern zum Polyester 112 polymerisiert. In einem zweiten Reaktionsschritt wird dieser dann thermisch zur Sorbinsäure 102 depolymerisiert.



Als Ergänzung sei angeführt, daß die Isomerisierung vinylsubstituierter β -Propiolactone insbesondere durch Übergangsmetallverbindungen katalysiert wird⁷⁵⁾.



Das aus E/Z-Piperylen (E/Z = ca. 67/33) (93a) und CO₂ am Ligand-Ni(0)-System erhaltene Kupplungsprodukt 94 liefert mit MSA Sorbinsäure (102) in ca. 40%iger Ausbeute.

In 94 liegen die isomeren Nickelkomplexe 94a und 94b im Molverhältnis von ca. 1/1 vor. Sorbinsäure (102) kann als n-Carbonsäure nur aus 94a und nicht aus dem methylverzweigten Isomeren 94b entstehen. Bezogen auf den Anteil von 94a im Komplexgemisch 94 ergibt sich somit eine Ausbeute an 102 von ca. 80%.

Wenn es gelingt, den Anteil des Isomeren 94a im Kupplungsprodukt zu erhöhen, dann sollte sich auch die Ausbeute an 102 steigern lassen.

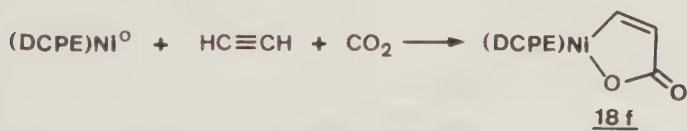
Im Abschnitt 14. wurde gezeigt, daß das als Vorstufe zu 102 erforderliche Isomere 94a nahezu ausschließlich entsteht, wenn

zur C-C-Kupplung an Stelle des E/Z-Piperylens (93a) reines E-Piperylen (93c) eingesetzt wird. Der so zugängliche Nickela-komplex (Anteil an 94a > 90%; vergl Tabelle 3,) wurde ebenfalls mit MSA versetzt.

Überraschender Weise konnte 102 nach Sublimation jedoch wiederum nur zu etwa 40% isoliert werden. Auf welche Faktoren dieser Befund zurückzuführen ist (z.B. Produktinhibierung) kann zur Zeit noch nicht erklärt werden und sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

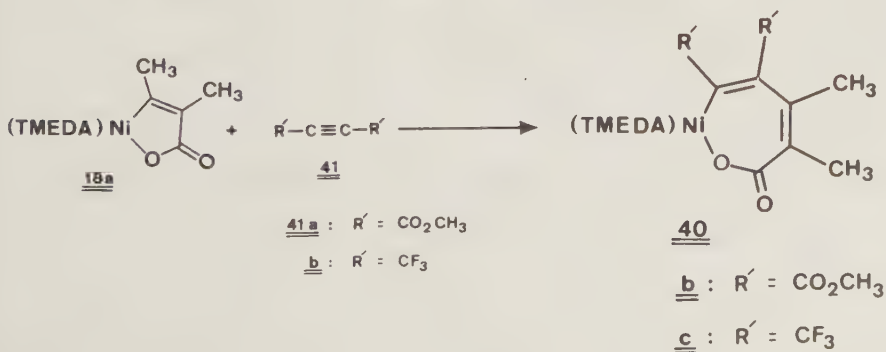
17. Zusammenfassung

1. Unter dem Einfluß des Chelatbildners DCPE (21) sowie von TMEDA (16) und Dipy (17) tritt am (Lig)Ni(0)-System die C-C-Verknüpfung von CO₂ mit Alkinen zu Oxanickelacyclopentenonen (18) ein. In Gegenwart von 21 läßt sich auch Acetylen mit CO₂ am Ni(0) zum unsubstituierten Oxanickelacyclopentenon 18f verknüpfen, wenn zur Vermeidung der Polymerisation bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten werden.

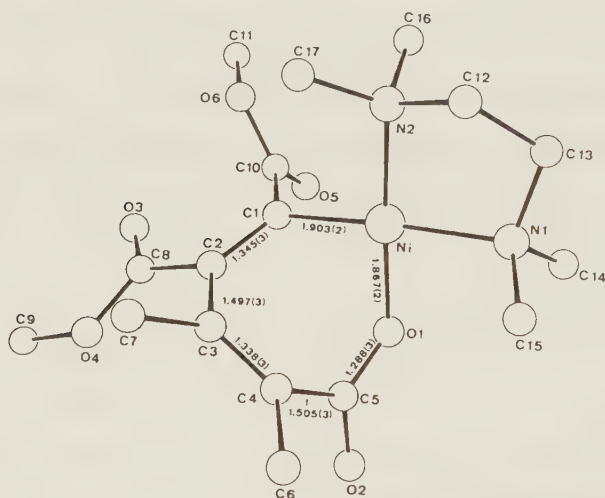


2. Das aus Ni(0), 16, 2-Butin (22) und CO₂ leicht zugängliche Oxanickelacyclopentenon 18a reagiert in vielfältiger Weise mit Elektrophilen und kann somit als Synthesebaustein Verwendung finden.

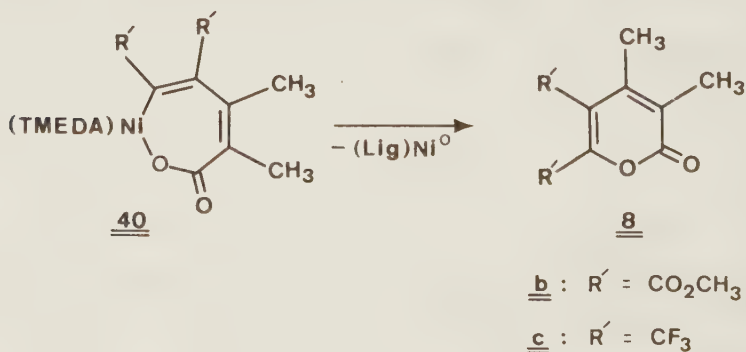
3. Aktivierte Alkine wie Acetylendicarbonsäuredimethylester (41a) bzw. Hexafluor-2-butin (41b) insertieren in die Ni-C-σ-Bindung von 18a unter Ausbildung der Oxanickelacycloheptadienone 40b und 40c.



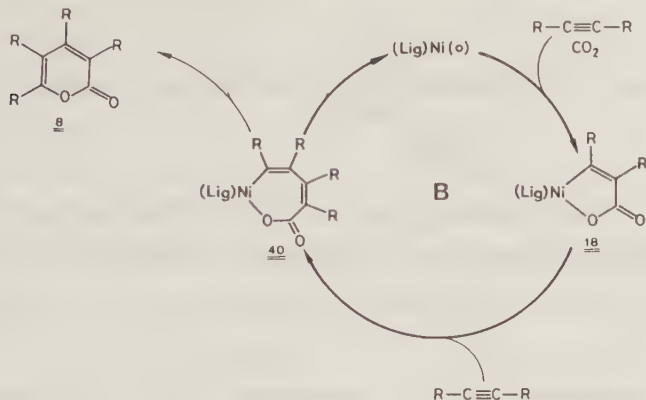
Die Struktur eines Vertreters (40b) dieser neuartigen Verbindungsklasse wurde röntgenographisch ermittelt.



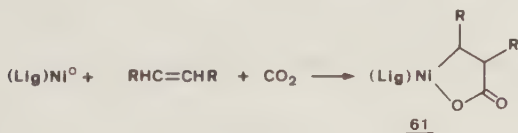
4. Komplexe vom Typ 40 liefern beim Erwärmen oder durch Umsetzung mit MSA unter reduktiver Eliminierung die 2-Pyrone 8b und 8c.



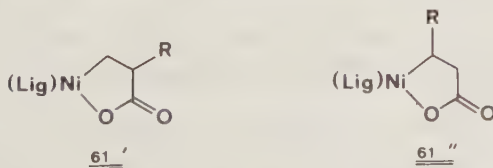
5. Die nickelkatalysierte 2-Pyronsynthese aus Alkinen und CO_2 folgt sehr wahrscheinlich dem Reaktionscyclus B.



6. Auch Alkene lassen sich mit CO_2 am $(\text{Lig})\text{Ni}(0)$ -System im Sinne einer 1/1 C-C-Verknüpfung zu Oxanickelacyclopentanonen (61) umsetzen, wobei die Liganden der unterschiedlichen Komplexierungstendenz der Alkene nach ausgewählt werden müssen.

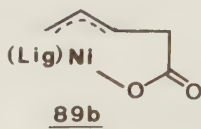


7. Die nickelinduzierte C-C-Verknüpfung des CO_2 mit Alkenen ist für $\text{Lig} = \text{DCPE}$ reversibel. Beim Einsatz monosubstituierter Alkene werden zwei isomere Nickelakomplexe (61' und 61'') gebildet.

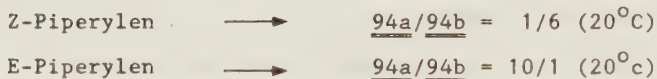
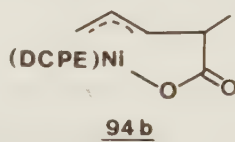
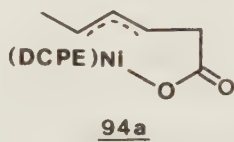


Die Regioselektivität der Verknüpfungsreaktion ist sowohl von der Temperatur, als auch vom Liganden abhängig.

8. Butadien wird mit CO_2 am $(\text{Lig})\text{Ni}(\text{O})$ -System unter Ausbildung einer η^3 -Allylstruktur verknüpft.



9. Piperylen reagiert mit CO_2 am $(\text{DCPE})\text{Ni}(\text{O})$ -System zu den isomeren Nickelakomplexen 94a und 94b. Die Isomerenverteilung ist abhängig von dem E/Z-Verhältnis des Piperylens.



Die Temperaturabhängigkeit der Isomerenverteilung wird untersucht.

10. 94a liefert nach Umsetzung mit MSA -ohne Protonolyse!- Sorbinsäure (102). Ein Bildungsmechanismus wird vorgeschlagen.



B. Experimenteller Teil

1. Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden alle Operationen in ausgeheizten Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel:

Toluol und Pentan wurden zunächst über CaCl_2 und Na-Draht vorgetrocknet, anschließend unter Argon in Umlaufapparaturen über K/Na-Legierung destilliert. THF wurde über KOH/CuCl vorgetrocknet und zweimal über NaAlEt_4 destilliert.

Gase:

CO_2 wurde über einen Oxisorb-Filter der Messer-Griesheim GmbH geleitet, Acetylen zunächst durch konz. H_2SO_4 und anschließend durch KOH - und CaCl_2 -Trockentürme sowie ein $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_4\text{H}_9$ /Aliphatingemisch (1/1). Die Restverunreinigungen des Acetylens wurden in einer Kühlfalle (-78°C) ausgefroren. CO wurde zum Trocknen durch $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_4\text{H}_9$; Ethylen, Propen und Butadien durch CaCl_2 -Trockentürme geleitet. Hexafluor-2-butin (Bristol Organics Ltd.) konnte direkt eingesetzt werden.

Organische Verbindungen:

2-Butin, Methyljodid, Ethylbromid, Brombenzol, Chloroform, Methylenchlorid, Methylenbromid, 1,1-Dichlorethan, Acetylendicarbonsäuredimethylester und 3-Hexen waren ebenso wie die deuterierten Lösungsmittel käuflich und wurden unter Argon destilliert. TMEDA, Dipy, TCP, MSA und das 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion waren im Institut vorrätig und wurden am HV destilliert bzw. getrocknet. Norbornen, 1-Hexen, und Piperylen wurden mir freundlicher Weise von Herrn Dr. R. Rienäcker zur Verfügung gestellt und vor ihrer Umsetzung unter Argon destilliert.

Weitere Ausgangsverbindungen:

$(\text{COD})_2\text{Ni}$ und $(\text{CDT})\text{Ni}$ wurden nach Lit. 76) dargestellt; $(\text{COD})_2\text{Ni}$ hiervon abweichend jedoch aus $\text{Ni}(\text{OEt})_2$ nach einer Laborvorschrift. DCPE wurde nach Lit. 33), das (2-Diethylaminoethyl)dicyclohexylphosphan nach Lit. 59) dargestellt. Das Oxanickelacyclopentenon 18a (aus 2-Butin und CO_2 mit Lig = TMEDA) wurde nach Lit. 30), jedoch ausgehend von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ dargestellt. $(\text{DCPE})\text{Ni}(\text{Norbornen})$ wurde nach Lit. 77) analog zu $(\text{DCPE})\text{Ni}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ mit Norbornen an Stelle des Ethylens dargestellt. Die Darstellung von $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{Norbornen})$ erfolgte nach Lit. 78), die von $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{CO}_2)$ nach Lit. 13), jedoch ausgehend von $(\text{COD})_2\text{Ni}$.

2. Analysenverfahren

Schmelzpunktsbestimmung:

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen mit einer Thiele-Schmelzpunktsapparatur ermittelt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen:

Die C-, H-, N-, Ni-, und P-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

Spektroskopische Messungen:

Die IR-Spektren wurden mit dem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Massenspektren wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian MAT CH 5 bzw. Varian MAT CH 7 (GC-MS-Kopplung), 70 eV, gemessen. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren dienten ein Varian A 60 und ein Bruker WP 80 FT. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 25.2 MHz mit dem Varian XL 100 FT, bei 75.5 MHz mit einem Bruker WM 300 FT oder bei 100.6 MHz mit einem Bruker WH 400 FT aufgezeichnet (^1H -Breitbandentkoppelt). Die Meßbedingungen in der Gaschromatographie sind bei den jeweiligen Versuchen angegeben.

Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem CAD 4 Einkristalldiffraktometer durchgeführt.

3. Herstellung und Protonolyse des 3,4-Dimethyloxa-2-[[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela]-3-cyclopenten-5-ons 18e

3.1. Herstellung

Eine Suspension von 2.50 g (9.09 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 4.22 g (10.0 mmol) DCPE und 2.70 g (50.0 mmol) 2-Butin in 70 ml THF wird bei -60°C mit CO_2 gesättigt, innerhalb 24h auf Raumtemperatur erwärmt und unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) weitere 24h gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Pentan wird der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 4.69 g (8.09 mmol; 89%) 18e, diamagnetisch.

Fp.: 185°C (Zers.); IR (KBr): 1625 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

$\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (579.4) ber.: C 64.26 H 9.39 Ni 10.13 P 10.69%
gef.: C 63.81 H 9.24 Ni 10.31 P 10.91%

3.2. Protonolyse von 18e

1.2 g (2.07 mmol) 18e werden mit 20 ml halbkonzentrierter HCl versetzt und 5h gerührt. Die saure wässrige Phase wird ausgeethert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch Sublimation (80°C , 2×10^{-4} bar) gereinigt.

Erhalten: 0.15 g (1.45 mmol; 70%) (E)-2-Methyl-2-butensäure (Tig-linsäure) 20a (IR-Vergleich).

4. Darstellung des Oxa-2-[[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela]-3-cyclopenten-5-ons 18f aus Acetylen und CO_2

1.60 g (7.25 mmol) $(\text{CDT})\text{Ni}$ und 6.12 g (14.5 mmol) DCPE werden in

einem 1l Kolben zunächst bei -15°C mit CO_2 gesättigt. In die CO_2 -Gasphase läßt man nun aus einem Vorratsgefäß Acetylen eindiffundieren. Nach 4 Tagen Reaktionszeit wird das Solvens bis auf ca. 20 ml im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der nach Zugabe von 150 ml Pentan ausgefallene Komplex abfiltriert, in CHCl_3 gelöst, vom Polyacetylen abfiltriert, mit Pentan erneut ausgefällt, abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 2.40 g (4.35 mmol, 60%) 18f, gelbbraun, diamagnetisch.

Fp.: 180°C (Zers.); IR (KBr): 1610 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3 , -30°C) $\delta(\text{ppm})$: 136.03 (=C-);

161.23 (Ni-C=); 186.26 (C=O)

$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (551.4) ber.: C 63.17 H 9.14 Ni 10.65 P 11.23%

gef.: C 62.90 H 9.36 Ni 10.26 P 11.31%

5. Umsetzung von 18f mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$

Zu 1.20 g (2.18 mmol) 18f werden bei -20°C 5 ml Methanol und anschließend 5 ml einer 10N methanolischen HCl-Lösung gegeben. Nach 24h wird mit NaHCO_3 neutralisiert, die flüchtigen Komponenten im Vakuum (2×10^{-4} bar) abdestilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 0.132 g (1.53 mmol; 70%) Acrylsäuremethylester.

GC-Meßbedingungen: Gaschromatograph : Varian 3700

Säule : 38 m OV 1/H 1464

Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$): 180 1Min.70/280

6P.Min.-250

Gas : H_2 - 0.5 bar

Detektor : FID

6. Umsetzung von 18f mit CO

Eine Lösung von 1.0 g (1.81 mmol) 18f in 40 ml THF wird bei Raumtemperatur mit CO (1bar) versetzt; insgesamt werden 53 ml (ca. 2.2 mmol) CO aufgenommen. Nach Abdestillieren des Solvens im Vakuum (2×10^{-4} bar) und Zugabe von 100 ml Pentan wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 0.74 g (1.28 mmol; 70%) (DCPE)Ni(MSA); IR-Vergleich.

7. Umsetzungen des Oxanickelacyclopentenons 18a mit Methyljodid, Ethylbromid und Brombenzol

7.1. Mit Methyljodid zur 2,3-Dimethyl-2-butensäure (28a)

Zu einer Suspension von 1.0 g (3.66 mmol) 18a in 40 ml THF werden unter Rühren bei 20°C 1.04 g (7.32 mmol) Methyljodid gegeben, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Nach 48h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml einer 2N H₂SO₄ unter Zugabe von 20 ml Diethylether hydrolysiert und die saure wässrige Phase mit Diethylether ausgeschüttelt. Eventuell entstandenes Jod läßt sich durch eine 0.1 N Natriumthiosulfatlösung reduzieren. Die Etherphase wird anschließend mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Sublimation (2×10^{-4} bar, 80°C) gereinigt.

Erhalten: 0.279 g (2.45 mmol; 67%) 28a.

Fp.: 69°C (Lit.⁷⁹): 70 - 71°C)

7.2. Mit Ethylbromid zur (Z)-2,3-Dimethyl-2-pentensäure (28b)

Ausführung wie unter 7.1. beschrieben.

Ansatz: 18a : 0.6 g (2.2 mmol)
Ethylbromid: 5.84 g (53.6 mmol)
THF : 20 ml

Reinigung der Säure durch Sublimation (2×10^{-4} bar, 80°C)

Erhalten: 0.22 g (1.72 mmol; 78%) 28b; Fp.: 37°C .

7.3. Mit Brombenzol zur (Z)- α,β -Dimethylzimtsäure (28c)

Ausführung wie unter 7.1. beschrieben, jedoch bei 50°C .

Ansatz: 18a : 0.7 g (2.56 mmol)
Brombenzol: 3.0 g (19.05 mmol)
THF : 20 ml

Reinigung des Produktes chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether = 1/1)

Erhalten: 0.072 g (0.41 mmol; 16%) 28c.

Fp.: 111°C (Lit⁸⁰): 112 - 113°C)

Tabelle 4

Spektrometrische Daten von 28a, 28b und 28c

Carbon- säure	IR (KBr, cm^{-1})	MS m/z (M^+)	$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (ppm)
<u>28a</u>	2500-3600 (-COOH)	114	1.87 (s, 6H)
	1660-1690 ($>\text{C}=\text{O}$)		2.12 (s, 3H)
	1620 ($>\text{C}=\text{C}<$)		12.37 (s, 1H)
<u>28b</u>	2500-3600 (-COOH)	128	1.07 (t, 3H; J=7.5 Hz)
	1685, 1665 ($>\text{C}=\text{O}$)		1.83 (s, 6H)
	1625 ($>\text{C}=\text{C}<$)		2.50 (q, 2H; J=7.5 Hz)
			12.07 (s, 1H)
<u>28c</u>	2500-3600 (-COOH)	176	1.98 (s, 3H)
	1660-1690 ($>\text{C}=\text{O}$)		2.08 (s, 3H)
	1630 ($>\text{C}=\text{C}<$)		7.1 (m, 5H)
			11.27 (s, 1H)

8. Darstellung von 2,3,5,6-Tetramethyl-2Z,5Z-heptadiendisäure-anhydrid (32a) und 2,3,4,5,6-Pentamethyl-2Z,5Z-heptadiendisäureanhydrid (32b)

1.14 g (4.18 mmol) 18a werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der grüne Rückstand wie unter 7.1. beschrieben protonolyisiert und ausgeethert.

Erhalten: 0.648 g (3.34 mmol; 80%) 32a; Fp.: 210°C .

32b wird analog dargestellt, indem eine Suspension von 0.7 g (2.56 mmol) 18a in 30 ml 1,1-Dichlorethan bei 40°C 24h gerührt wird. Hydrolytische Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Reinigung des Hydrolyseproduktes durch Digerieren mit -30°C kaltem Diethylether.

Erhalten: 0.139 g (0.67 mmol; 26%) 32b; Fp.: 190°C.

Tabelle 5

Spektroskopische Daten von 32a und 32b

Anhydrid	MS	¹ H-NMR (THF-d)	¹³ C-NMR (THF-d)
	m/z (M ⁺)	δ(ppm)	δ(ppm)
<u>32a</u>	194	1.6 (m, 6H)	16.33; 18.37; 40.82;
		1.8 (m, 6H)	125.85; 144.02;
		3.76 (s, 2H)	170.69
<u>32b</u>	208	1.20 (d, 3H; J=7Hz)	16.63; 16.68; 17.58;
		1.80 (s, 6H)	41.58; 125.29; 145.81;
		1.87 (s, 6H)	170.92
		5.15 (q, 1H, J=7Hz)	

Die Umsetzung mit Methylenbromid erfolgt in THF als Solvens bei Raumtemperatur (Molverhältnis 18a/CH₂Br₂ = 1/15). Reaktionszeit und Aufarbeitung analog der Umsetzung mit Methylenchlorid. Reinigung des Hydrolyserückstandes durch Digerieren mit -30°C kaltem Aceton. Ausbeute an 32a: 30%.

9. Umsetzung von 18a mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion (36) zum 7,8-Dimethyl-3-phenyl-1,3,5-triazabicyclo[3.3.0]-oct-7-en-2,4,6-trion (38)

Zu einer Suspension von 1.5 g (5.49 mmol) 18a in 30 ml THF werden bei Raumtemperatur 1.1 g (6.29 mmol) 36, in 50 ml THF gelöst, getropft. Nach 24h wird der entstandene beige Feststoff abfiltriert (IR (KBr): mehrere C=O-Schwingungsbanden im Bereich von $1600 - 1750 \text{ cm}^{-1}$) anschließend mit 2N H_2SO_4 hydrolysiert, der hierbei anfallende, vermutlich polymere Rückstand abfiltriert, die saure wässrige Phase mit 2N NaOH neutralisiert und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittels abgedampft und der Rückstand mit -30° kaltem Diethylether digeriert.

Erhalten: 0.126 g (0.49 mmol; 9%) 38, Fp.: 125°C .

MS: m/z 257 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-d}$) : 1.95 (s, 3H); 2.63 (s, 3H); 7.48 (s, 5H)
 $\delta(\text{ppm})$

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-d}$) : 6.57; 11.32; 113.30; 127.49; 129.66;
 $\delta(\text{ppm})$ 129.90; 131.97; 144.49; 146.37; 161.45

10. 3,4,5,6-Tetramethyl-2-pyron (8a) aus 18a durch Umsetzung mit 2-Butin

1.0 g (3.66 mmol) 18a werden zusammen mit 4.13 g (76.5 mmol) 2-Butin in 40 ml THF suspendiert und im Autoklaven bei 100°C 16h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der schwarze Rückstand mit 20 ml 2N H_2SO_4 hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, anschließend die organische Phase dreimal

mit 2N Natronlauge ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether abgedampft. Auftrennung des Produktgemisches erfolgt chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether = 1/1).

Erhalten: 1. Fraktion: Hexamethylbenzol (Ausbeute nicht bestimmt); 2. Fraktion: 0.139 g (0.91 mmol; 25%) 8a.

Fp.: 45°C (Lit⁸¹): 46 - 47°C)

IR (KBr, cm⁻¹) : 1890-1710 (>C=O); 1645, 1570 (konjugiertes, ungesättigtes Ringsystem); 1090, 1060 (>C-O-C<)

MS : m/z 152 (M⁺); 124 (M⁺ - CO)

¹H-NMR (CDCl₃) : 1.95 (s, 3H); 2.08 (s, 6H); 2.23 (s, 3H)

δ(ppm)

¹³C-NMR (CDCl₃) : 12.73; 13.29; 16.58; 17.46; 111.42; 118.69;

δ(ppm) 150.98; 153.09; 163.74

Um den Einfluß von CO₂ auf die Bildung von 8a aus 18a und 2-Butin zu erkennen, wurde die gleiche Reaktion unter einem CO₂-Druck von ca. 50 bar ausgeführt. Ansatz und Aufarbeitung wie voranstehend beschrieben. Ausbeute wiederum 25%.

11. Darstellung der Oxanickelacycloheptadienone 40b und 40c

11.1. Darstellung von 3,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6-dimethyloxa-2-[(N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)nickela]-3,5-cycloheptadien-7-on (40b)

Zu einer Suspension von 1.2 g (4.4 mmol) 18a in 40 ml THF werden bei -78°C 1.23 g (8.54 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester gegeben. Innerhalb 24h wird auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 24h gerührt, der orangegelbe Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 1.66 g (4.0 mmol; 91%) 40b, diamagnetisch.

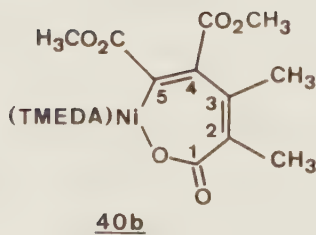
Fp.: 165°C (Zers.)

IR (KBr, cm^{-1}): 1708; 1690; 1639; 1596 ($>\text{C}=\text{O}$; $>\text{C}=\text{C}<$)

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (415.1) ber.: C 49.19 H 6.80 N 6.75 Ni 14.14%

gef.: C 49.46 H 6.51 N 6.82 Ni 14.15%

^{13}C -NMR (CDCl_3): (Der Übersichtlichkeit halber sind nur die C-Atome des Nickela-7-Ringes aufgeführt)



C^n	$\delta(\text{ppm})$
1	160.13
2/3	136.53
	136.01
4	132.60
5	164.43

**11.2. Darstellung von 3,4-Bis(trifluormethyl)-5,6-dimethyloxa-2-
[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)nickela]-3,5-cyclo-
heptadien-7-on (40c)**

Durchführung wie unter 11.1. beschrieben.

Ansatz: 18a : 1.4 g (5.13 mmol)
Hexafluor-2-butan: 1120 ml (ca. 50 mmol)
THF : 40ml

Erhalten: 2.2 g (5.03 mmol; 98%) 40c, orange.

Fp.: 250°C (Zers.); IR (KBr, cm⁻¹): 1630; 1608 (>C=O; >C=C<).

12. Protonolyse der Nickela-7-Ringe 40b und 40c

**12.1. 4-Hydroxy-4,5-bis(methoxycarbonyl)-2,3-dimethyl-2-penten-
säurelacton (43) aus 40b**

0.56 g (1.35 mmol) 40b werden mit 20 ml einer 2N H₂SO₄ unter Zugabe von 20 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether ausgeschüttelt, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft.

Erhalten: 0.258 g (1.07 mmol; 79%) 43; Fp.: 73°C.

**12.2. 6,6,6-Trifluor-4-trifluormethyl-2,3-dimethyl-2Z,4Z-hexadien-
säure (42b) aus 40c**

Ausführung wie unter 12.1. beschrieben.

Ansatz: 40c: 1.1g (2.53 mmol)

H₂SO₄: 20 ml

Erhalten: 0.477 g (1.82 mmol; 72%) 42b; Fp.: 76°C.

Tabelle 6

Spektroskopische Daten von 42b und 43

Verbin- dung	IR (KBr, cm^{-1})	MS m/z (M^+)	^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm)	^{13}C -NMR (THF-d) δ (ppm)
<u>42b</u>	2500-3600 (-COOH); 1685 (>C=O); 1630 (>C=C<); 1100- 1280 (starke Absorption: u.a. $-\text{CF}_3$)	262	1.96 (s, 6H); 5.7 (m, 1H); 8.46 (s, 1H)	
<u>43</u>		242	1.81 (q, 3H; J= 1Hz); 1.95 (q, 3H; J=1Hz); 2.64 (d, 1H; J=16Hz); 3.33 (d, 1H; J=16Hz); 3.65 (s, 3H); 3.75 (s, 3H)	8.77; 11.02; 39.37; 51.95; 53.20; 86.82; 125.98; 156.36; 168.92; 169.13

13. Darstellung der 2-Pyrone 8b und 8c aus den Oxanickelacycloheptadienonen 40b und 40c

13.1. 5,6-Bis(methoxycarbonyl)-3,4-dimethyl-2-pyron (8b) aus 40b

0.5 g (1.20 mmol) 40b werden in 50 ml THF suspendiert und auf 40°C erwärmt. Innerhalb von 2 Wochen entsteht eine grüne Lösung. Nach Abdestillieren des Solvens im Ölpumpenvakuum wird der grüne Rückstand wie unter 12.1. beschrieben hydrolysiert und das Produkt chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether = 1/1) gereinigt.

Erhalten: 0.058 g (0.24 mmol; 20%) 8b.

Fp.: 88°C MS: m/z 240 (M⁺).

IR (KBr, cm⁻¹): 1720, 1735, 1745 (>C=O); 1640 (>C=C<).

¹H-NMR δ(ppm): 2.10 (s, 6H); 3.88 (s, 6H).

¹³C-NMR δ(ppm): 13.43; 16.39; 53.10; 53.20 121.30; 127.59; 142.89; 145.01; 159.73; 159.83; 165.37.

13.2. 5,6-Bis(trifluormethyl)-3,4-dimethyl-2-pyron (8c) und 5,6-Bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-3,4-dimethyl-2-pyron (46) aus 40c durch Zugabe von MSA

Zu einer Suspension von 1.4 g (3.22 mmol) 40c in 40 ml THF werden 0.63 g (6.44 mmol) Maleinsäureanhydrid gegeben und das Reaktionsgemisch bei 40°C gerührt, wobei eine Verfärbung (orange → graublau) auftritt. Nach 2 Wochen wird das Solvens im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand wie unter 12.1. beschrieben hydrolysiert und das rotbraune Hydrolysat mit Hexan extrahiert.

Abdampfen des Hexans ergibt ein gelblich-weißes Produktgemisch (0.27 g).

MS, aus GC/MS-Kopplung, Säule: SE 54, Länge: 45m, Temp. 60 - 260°C, Trägergas: He (0.6 bar).

Substanzpeak Nr. 2:

Substanzpeak Nr. 3:

(rel. Intensitäten, %)

(rel. Intensitäten, %)

<u>8c</u> m/z	260 (40; M ⁺)	<u>46</u> m/z	262 (100; M ⁺)
	232 (100; M ⁺ - CO)		193 (30; M ⁺ - CF ₃)
	231 (30)		117 (15)
	217 (50; 232 - CH ₃)		69 (15)
	213 (20)		67 (30)
	163 (40; 232 - CF ₃)		43 (20)
	135 (95)		39 (20)
	69 (40)		

Durch Sublimation des Rückstandes konnte 46 darüber hinaus analysenrein isoliert und zur weiteren Charakterisierung ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 1.96 (q, 3H; J=0.9Hz); 2.08 (q, 3H; J=0.9Hz); 3.15 (m, 1H); 4.8 (m, 1H).

14. Darstellung von 4-Oxa-3-[(2,2'-dipyridyl) nickela] tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan-5-on (61a) und Protonolyse

14.1. Darstellung

Eine Suspension von 2.0 g (7.27 mmol) (CO)₂Ni, 1.70 g (10.9 mmol) Dipy und 1.37 g (14.54 mmol) Norbornen werden in 50 ml THF

bei -60°C mit CO_2 gesättigt, innerhalb 24h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 72h unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) gerührt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wird abfiltriert, mit THF und Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 2.39 g (6.77 mmol; 93%) 61a, diamagnetisch.

Fp.: 235°C (Zers.); IR (KBr, cm^{-1}): 1625 ($\nu_{\text{C=O}}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (353.1) ber.: C 61.24 H 5.14 N 7.93 Ni 16.63%

gef.: C 60.09 H 5.10 N 8.41 Ni 16.98%

14.2. Protonolyse

1.0 g (2.83 mmol) 61a werden mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und ca. 2h gerührt. Anschließend wird nach Zugabe von 50 ml Wasser die saure wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch Sublimation (80°C , 2×10^{-4} bar) gereinigt.

Erhalten: 0.377 g (2.69 mmol; 95%) exo-Norbornancarbonsäure (66).

Das exo-Isomere wird durch Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums bestätigt, siehe Lit 54).

15. Darstellung des 4-Oxa-3-{[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)-ethan]nickel}tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-5-ons (61b)

15.1. Durch Umsetzung von (COD)₂Ni, DCPE, Norbornen und CO₂

Ausführung wie zur Darstellung von 61a beschrieben.

Eingesetzt: (COD)₂Ni : 2.50 g (9.09 mmol)

DCPE : 3.84 g (9.09 mmol)

Norbornen : 1.70 g (18.18 mmol)

Toluol : 50 ml

Zur Isolierung des Komplexes wird das Solvens im Ölpumpenvakuum bis auf ca. 10 ml abdestilliert, der nach Zugabe von 100 ml Pentan ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 4.49 g (7.27 mmol; 80%) 61b, gelb, diamagnetisch.

Fp.: 160°C (Zers.); IR (KBr): 1630 ($\nu_{C=O}$).

MS : m/z 574 (M⁺ - CO₂)

C₃₄H₅₆NiO₂P₂ (617.5) ber.: C 66.13 H 9.14 Ni 9.51 P 10.03%

gef.: C 66.45 H 9.49 Ni 9.38 P 9.71%

15.2. Durch Umsetzung von (DCPE)Ni(Norbornen) mit CO₂

Zu 1.50 g (2.61 mmol) (DCPE)Ni(Norbornen) in 30 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 70 ml (ca. 2.9 mmol) CO₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Tage gerührt, anschließend das Toluol bis auf ca. 10 ml abdestilliert (Ölpumpenvakuum), der nach Zugabe von 100 ml Pentan ausgefallene Komplex abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 1.08 g (1.75 mmol; 67%) 61b.

16. Darstellung von 4-Oxa-3-[(tricyclohexylphosphan)nickela]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-5-on (61c) und Protonolyse

16.1. Durch Umsetzung von (CDT)Ni mit TCP, Norbornen und CO₂

Zu 1.0 g (4.53 mmol) (CDT)Ni in 40 ml THF werden bei -60°C 2.54 g (9.07 mmol) TCP, 0.85 g (9.04 mmol) Norbornen und 120 ml (ca. 5 mmol) CO₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Tage gerührt, anschließend das Solvens im Vakuum (2×10^{-4} bar) bis zur Trockene abdestilliert. Der Rückstand (gelb) weist im IR-Spektrum (KBr) eine C=O-Schwingungsbande bei 1565 cm⁻¹ auf; er wird mit 20 ml einer halbkonzentrierten HCl protonolysiert, die saure wässrige Phase mit Diethylether ausgeschüttelt, die Etherphase über MgSO₄ getrocknet, das Solvens abgedampft, und der Rückstand durch Sublimation (80°C; 2×10^{-4} bar) gereinigt.

Erhalten: 0.222 g (1.59 mmol; 35%) exo-Norbornan-2-carbonsäure (66).

16.2. Durch Umsetzung von (TCP)₂Ni(CO₂) mit Norbornen

1.50 g (2.26 mmol) (TCP)₂Ni(CO₂)¹³⁾ werden in 30 ml Toluol bei Raumtemperatur mit 0.43 g (4.57 mmol) Norbornen versetzt und nach 5 Tagen wie unter 16.1. beschrieben protonolysiert und aufgearbeitet.

Erhalten: 0.117 g (0.84 mmol; 37%) 66.

16.3. Durch Umsetzung von $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{Norbornen})$ mit CO_2

1.60 g (2.24 mmol) $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{Norbornen})$ ⁷⁸⁾ werden in 30 ml Toluol mit 55 ml (ca. 2.3 mmol) CO_2 versetzt, bei Raumtemperatur 5 Tage gerührt und wie unter 16.1. beschrieben protonolysiert und aufgearbeitet.

Erhalten: 0.031 g (0.22 mmol; 10%) 66.

17. Darstellung des Oxa-2-[(2,2'-dipyridyl)nickela] cyclopentan-5-ons 61d und Protonolyse

17.1. Darstellung

Durchführung wie unter 14.1. beschrieben.

Ansatz: (CDT)Ni: 1.0 g (4.53 mmol)
Dipy : 0.71 g (4.55 mmol)
Ethylen: 540 ml (ca. 22.5 mmol)
 CO_2 : 108 ml (ca. 4.5 mmol)
THF : 50 ml

Erhalten: 1.11 g (3.87 mmol; 85%) 61d, rot, paramagnetisch ($\mu = 1.78$ B.M. bei 22°C).

Fp.: 228°C (Zers.); IR (KBr): 1635 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (287.0) ber.: C 54.41 H 4.21 N 9.76 Ni 20.46%
gef.: C 53.51 H 4.44 N 10.13 Ni 21.42%

17.2. Protonolyse

1.1 g (3.83 mmol) 61d werden mit 10 ml konz. HCl versetzt, 2h gerührt, nach Zugabe von 20 ml Wasser die saure wässrige Phase

ausgeethert, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet und der Ether abgedampft. Die Reinigung der Propionsäure erfolgt durch Destillation im Vakuum (2×10^{-4} bar).

Erhalten: 0.241 g (3.26 mmol; 65%) Propionsäure (^1H -NMR-Vergleich).

18. Darstellung und Reaktionen von Oxa-2-[[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickelacyclopentan-5-on (61e)

18.1. Darstellung

Zu einer Suspension von 1.0 g (4.53 mmol) (CDT)Ni in 50 ml Toluol werden bei -78°C 1.91 g (4.53 mmol) DCPE, 540 ml (ca. 22.5 mmol) Ethylen und 108 ml (ca. 4.5 mmol) CO_2 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 7 Tage gerührt. Nach Abdestillieren des Toluols im Vakuum (2×10^{-4} bar) bis auf ca. 5 ml und Zugabe von 100 ml Pentan wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 1.25 g (2.26 mmol; 50%) 61e, diamagnetisch.

Fp.: 170°C (Zers.); IR (KBr): 1620 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$).

MS: m/z 508 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -30°C) $\delta(\text{ppm})$: 12.18 (Ni-C); 37.15 (-C-); 192.20 (C=O);

$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (553.4) ber.: C 62.94 H 9.47 Ni 10.61 P 11.19%

gef.: C 62.94 H 9.66 Ni 10.46 P 11.22%

18.2. Protonolyse von 61e

Durchführung wie unter 17.2. beschrieben.

Ansatz: 61e : 1.5 g (2.71 mmol)

Erhalten: 0.13 g (1.76 mmol; 65%) Propionsäure.

18.3. Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$

1.20 g (2.17 mmol) 61e werden bei -78°C mit 10 ml einer 10N methanolischen HCl-Lösung versetzt, innerhalb 24h auf Raumtemperatur erwärmt, mit NaHCO_3 neutralisiert, die flüchtigen Komponenten im Vakuum (2×10^{-4} bar) abdestilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 0.124 g (1.41 mmol; 65%) Propionsäuremethylester.

GC-Meßbedingungen: Gaschromatograph : DANI/PTV

Säule : 50m OV 101/H 1402

Temperaturen ($^\circ\text{C}$): 100 - 60 - 200

Gas : H_2 - 0.3 bar

Detektor : FID

18.4. Umsetzung mit CO

1.40 g (2.53 mmol) 61e werden bei Raumtemperatur in 40 ml THF gelöst und mit CO (1 bar) versetzt; insgesamt werden 180 ml (ca. 7.5 mmol) CO aufgenommen. Das Solvens wird abdestilliert und der Rückstand sublimiert (120°C , 2×10^{-4} bar).

Erhalten: 0.20 g (2.0 mmol; 80%) Bernsteinsäureanhydrid (IR-Vergleich).

19. Herstellung des 3,4-Diethyloxa-2-[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela)cyclopenten-5-ons (61f) aus 3-Hexen und CO₂

Durchführung wie unter 18.1. beschrieben.

Ansatz: (CDT)Ni : 1.70 g (7.70 mmol)
DCPE : 3.25 g (7.70 mmol)
3-Hexen : 3.23 g (38.5 mmol)
CO₂ : 185 ml (ca. 7.7 mmol)
Toluol : 50 ml

Reinigung durch Lösen in THF und erneutes Ausfällen mit Pentan.

Erhalten: 1.41 g (2.31 mmol; 30%) 61f, gelb, diamagnetisch.

Fp.: 165°C (Zers.); IR (KBr): 1630 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$).

C₃₃H₆₀NiO₂P₂ (609.5) ber.: C 65.03 H 9.92 Ni 9.63 P 10.16%
gef.: C 64.34 H 9.86 Ni 9.36 P 9.75%

20. Darstellung und Veresterung des Isomerengemisches aus

3-Butyloxa-2-[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela|cyclopentan-5-on und 4-Butyloxa-3-[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela|cyclopentan-5-on (61g) aus 1-Hexen und CO₂

20.1. Darstellung

Durchführung wie unter 18.1. beschrieben.

Ansatz: (CDT)Ni : 1.40 g (6.34 mmol)

DCPE : 2.68 g (6.35 mmol)

1-Hexen : 2.66 g (31.7 mmol)

CO₂ : 152 ml (ca. 6.3 mmol)

Toluol : 40 ml Reinigung durch Lösen in THF und erneutes Ausfällen mit Pentan.

Erhalten: 1.74 g (2.85 mmol; 45%) 61g, gelb, diamagnetisch.

Fp.: 164°C (Zers.); IR (KBr): 1630 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$).

C₃₃H₆₀NiO₂P₂ (609.5) ber.: C 65.03 H 9.92 Ni 9.63 P 10.16%

gef.: C 65.35 H 10.19 Ni 9.46 P 9.98%

20.2. Veresterung

1.4 g (2.3 mmol) 61g werden bei -78°C mit 10 ml einer 10N methanolischen HCl-Lösung versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 24h gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird die saure wässrige Phase ausgeethert, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet und das Solvens abdestilliert. Reinigung der Ester durch Destillation im Vakuum (2×10^{-4} bar).

Erhalten: 0.263 g (1.84 mmol; 80%) 2-Methylhexansäuremethylester

(75a) und n-Heptansäuremethylester (75b) (rel. Molverhältnis ca. 4/1, bestimmt durch GC, Meßbedingungen vergl. 18.3.; Temp. ($^{\circ}\text{C}$): 200-50/250 4P.Min.-250).

Wird die Darstellung von 61g nicht bei Raumtemperatur, sondern innerhalb 48h bei 60°C durchgeführt, oder erwärmt man das bei Raumtemperatur (s. 20.1.) erhaltene Komplexbgemisch nachträglich 40h auf 60°C in Toluol (unter Zugabe von CO_2 (1 bar) und 1-Hexen (10 molarer Überschuß)), so werden 75a und 75b im Molverhältnis von ca. 25/1 gebildet.

21. Herstellung und Veresterung des Isomerengemisches aus 3-Methyloxa-2-[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela-cyclopentan-5-on und 4-Methyloxa-3-[1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethan]nickela-cyclopentan-5-on (61h) aus Propen und CO_2

21.1. Herstellung

Durchführung wie unter 18.1. beschrieben.

Ansatz: (CDT)Ni : 1.60 g (7.25 mmol)
DCPE : 3.06 g (7.25 mmol)
Propen : 871 ml (ca. 36.3 mmol)
 CO_2 : 174 ml (ca. 7.3 mmol)
Toluol : 50 ml

Reinigung durch Lösen in THF und erneutes Ausfällen mit Pentan.

Erhalten: 1.44 g (2.54 mmol; 35%) 61h, gelb, diamagnetisch.

Fp.: 165°C (Zers.); IR (KBr) 1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$).

$C_{30}H_{54}NiO_2P_2$ (567.4) ber.: C 63.51 H 9.59 Ni 10.35 P 10.92%
gef.: C 63.36 H 9.61 Ni 9.81 P 10.35%

21.2. Veresterung

Durchführung wie unter 18.3. beschrieben.

Ansatz: 61h : 1.1 g (1.94 mmol)

Erhalten: 0.068 g (0.78 mmol; 40%) Isobuttersäuremethylester und n-Buttersäuremethylester (rel. Molverhältnis = ca. 2/1, bestimmt durch GC; Meßbedingungen vergl. 18.3.).

Wird die Darstellung von 61h nicht bei Raumtemperatur, sondern innerhalb 48h bei 60°C durchgeführt, oder erwärmt man das bei Raumtemperatur erhaltene Komplexbgemisch nachträglich 40h auf 60°C in Toluol (unter Zugabe von CO_2 (1 bar) und Propen (10 molarer Überschuß)), so werden Isobuttersäuremethylester und n-Buttersäuremethylester im Molverhältnis von ca. 25/1 gebildet.

22. Nickelinduzierte C-C-Verknüpfung von 1-Hexen mit CO₂ in Gegenwart von Lig = (2-Diethylaminoethyl)dicyclohexylphosphan (76)

Durchführung wie unter 18.1. beschrieben.

Ansatz: (CDT)Ni : 1.50 g (6.80 mmol)
 76 : 2.02 g (6.80 mmol)
 1-Hexen : 2.66 g (31.7 mmol)
 CO₂ : 163 ml (ca. 6.8 mmol)
 Toulol : 40 ml

Erhalten: 1.38 g (2.85 mmol; 42%) 61i, gelbgrün; paramagnetisch ($\mu=1.32$ B.M. bei -60°C).

Fp.: 140°C (Zers.); IR (KBr): 1630cm⁻¹, 1655cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$)

C₂₅H₄₈NNiO₂P (484.3) ber.: N 2.89 Ni 12.12 P 6.40%

gef.: N 2.75 Ni 12.18 P 6.22%

Veresterung wie unter 20.2. beschrieben.

Rel. Molverhältnis 75a/75b = ca. 1/3.

23. Substitution des in 61 verknüpft vorliegenden Alkens durch andere Alkene oder 2-Butin

23.1. Umsetzung von 61e mit Norbornen

0.9 g (1.62 mmol) 61e in 30 ml Toluol werden mit 1.52 g (16.2 mmol) Norbornen versetzt und unter CO₂-Atmosphäre (1 bar) 40h auf 60°C erwärmt. Das Solvens wird anschließend im Vakuum (2×10^{-4} bar) abdestilliert, der Rückstand wie unter 18.3. beschrieben mit CH₃OH/HCl versetzt und das Estergemisch gaschromatographisch ana-

lysiert.

Erhalten: 0.088 g (0.57 mmol; 35%) exo-Norbornan-2-carbonsäuremethylester; (Propionsäuremethylester <1%).

23.2. Umsetzung von 61e mit 2-Butin

Durchführung wie unter 23.1. beschrieben.

Ansatz: 61e : 1.2 g (2.17 mmol)

2-Butin: 1.2 g (21.7 mmol)

Erhalten: 0.062 g (0.54 mmol; 25%) (E)-2Methyl-2-butensäuremethylester; (Propionsäuremethylester <1%).

23.3. Umsetzung von 61b mit 1-Hexen

Durchführung wie unter 23.1. beschrieben.

Veresterung wie unter 20.2. aufgeführt.

Ansatz: 61b : 1.2 g (1.94 mmol)

1-Hexen : 1.63 g (19.4 mmol)

Erhalten: 0.042 g (0.29 mmol; 15%) 2-Methylhexansäuremethylester; 0.134 g (0.87 mmol; 45%) exo-Norbornan-2-carbonsäuremethylester; n-Heptansäuremethylester <1%.

23.4. Umsetzung von 61b mit 2-Butin.

Durchführung wie unter 23.1. beschrieben.

Veresterung wie unter 20.2. aufgeführt.

Ansatz: 61b : 1.0 g (1.62 mmol)

2-Butin : 0.87 g (16.2 mmol)

Erhalten: 0.056 g (0.49 mmol; 30%) (E)-2Methyl-2-butensäuremethylester; exo-Norbornan-2-carbonsäuremethylester <1%.

23.5. Umsetzung von 61g mit Norbornen.

Durchführung wie unter 23.1. beschrieben.

Veresterung wie unter 20.2. aufgeführt.

Ansatz: 61g : 1.1 g (1.8 mmol)

Norbornen : 1.69 g (18.0 mmol)

Erhalten: 0.103 g (0.72 mmol; 40%) 2-Methylhexansäuremethylester;
0.015 g (0.11 mmol; 6%) n-Heptansäuremethylester; 0.042 g (0.27
mmol; 15%) exo-Norbornan-2-carbonsäuremethylester.

23.6. Umsetzung von 61g mit 2-Butin

Durchführung wie unter 23.1. beschrieben.

Veresterung wie unter 20.2. aufgeführt.

Ansatz: 61g : 1.0 g (1.64 mmol)

2-Butin : 1.38 g (16.4 mmol)

Erhalten: 0.070 g (0.49 mmol; 30%) 2-Methylhexansäuremethylester;
n-Heptansäuremethylester <1%; 0.037 g (0.33 mmol; 20%) (E)-2-Me-
thyl-2-butensäuremethylester.

**24. Darstellung von (DCPE)Ni(Ethylen) aus 61e durch CO₂-
Abspaltung**

Durch eine Suspension von 1.50 g (2.71 mmol) 61e in 30 ml Toluol wird bei 60°C Ethylen (1 bar) geleitet, wobei es zu einer CO₂-Gasentwicklung kommt (Nachweis durch Reaktion mit Barytwasser). Das Reaktionsgemisch wird anschließend filtriert, der Feststoff verworfen und die Mutterlauge bis zur Trockene eingeeengt. (DCPE)Ni(Ethylen) (67c) fällt als Rückstand an.

Erhalten: 1.17 g (2.30 mmol; 85%) 67c (IR-Vergleich).

**25. Darstellung von (DCPE)Ni(Norbornen) aus 61b durch CO₂-
Abspaltung**

1.60 g (2.59 mmol) 61b werden in 30 ml Toluol suspendiert und nach Zugabe von 2.40 g (25.9 mmol) Norbornen 48h auf 60-80°C erwärmt. Das dabei entstehende CO₂ wird durch Reaktion mit Barytwasser nachgewiesen. Nach Einengen der Reaktionslösung im Vakuum (2×10^{-4} bar) fällt der Norbornenkomplex 67a als Rückstand an.

Erhalten: 1.29 g (2.25 mmol; 87%) 67a (IR-Vergleich).

26. Darstellung von [(3,4,5- η)-3-Pentenato] (2,2'-dipyridyl)nickel (89) aus Butadien und CO₂

2.0 g (7.27 mmol) (COD)₂Ni werden in 80 ml THF gegeben und bei -60°C mit 1.13 g (7.27 mmol) Dipy und 3.93 g (27.7 mmol) Butadien versetzt, die Suspension mit CO₂ gesättigt, innerhalb 24h auf Raumtemperatur erwärmt, unter CO₂-Atmosphäre 48h gerührt, der entstandene dunkelrote Feststoff abfiltriert, mit THF und Diethylether gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 2.05 g (6.54 mmol; 90%) 89, diamagnetisch.

Fp.: 180°C (Zers.); IR (KBr): 1635 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$).

C₁₅H₁₄N₂NiO₂ (313.0) ber.: C 57.56 H 4.51 N 8.95 Ni 18.76%
gef.: C 57.48 H 4.82 N 8.96 Ni 18.61%

Veresterung wie unter 18.3. beschrieben. Erhalten: 4-Pentensäuremethylester und 3-Pentensäuremethylester (Nachweis durch GC/MS-Kopplung; Säule: CW 20M; Länge: 35 m Temp: 50 - 200°C
Trärgas: He (0.5 bar). (rel. Molverhältnis ca. 1/1).

27. Darstellung des Isomerengemisches aus [(3,4,5- η)-3-hexenato] - (2,2'-dipyridyl)nickel (94a) und [2-Methyl- (3,4,5- η)-3-pentenato] (2,2'-dipyridyl)nickel (94b) durch Kupplung von Piperiden mit CO₂

Eine Suspension von 2.0 g (7.3 mmol) (COD)₂Ni, 3.1 g (7.3 mmol) DCPE und 2.5 g (36.8 mmol) E/Z- Piperiden (E/Z = ca. 67/33) in 50 ml THF wird bei -60°C mit CO₂ gesättigt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und unter CO₂-Atmosphäre (1 bar) weitere 48h gerührt. Das Solvens wird anschließend bis auf ca. 10 ml abdestilliert (Ölpumpenvakuum), der nach Zugabe von 100 ml Pentan

vollständig ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 3.0 g (5.1 mmol; 70%) 94, orange, diamagnetisch.

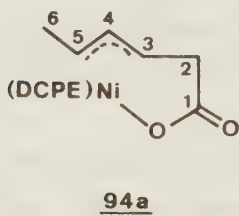
Fp.: 123°C (Zers.); IR (KBr): 1605 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$).

C₃₂H₅₆NiO₂P₂ (593.5) ger.: C 64.76 H 9.51 Ni 9.89 P 10.44%

gef.: C 65.01 H 9.69 Ni 9.54 P 10.06%

¹³C-NMR (CDCl₃, -30°C) von 94a δ (ppm):

Der Übersichtlichkeit halber sind nur die C-Atome des Nickela-
ringes aufgeführt.



C ⁿ	δ (ppm)
1	181.84
2	38.70
3	83.49
4	107.79
5	59.17
6	20.26

Veresterung erfolgt wie unter 18.3. beschrieben.

Es werden durch GC-Analyse folgende Ester nachgewiesen:

3-Hexensäuremethylester (95b)

2-Methyl-4-pentensäuremethylester (96a)

2-Methyl-3-pentensäuremethylester (96b) (rel. Molverhältnis

95b/(96a + 96b) = ca. 1/1)

Nachträgliches Erwärmen von 94 in Toluol auf 60°C (40h) unter CO₂-Atmosphäre und Zugabe von E/Z-Piperylen (ca. 10 molarer Überschuß) liefert ein rel. Molverhältnis $\frac{95b}{(96a + 96b)} = \text{ca. } 1/6$.

GC-Meßbedingungen: Gaschromatograph : DANI/PTV

Säule : OV 1/H 1464

Länge : 34 m

Temperaturen (°C): 150 - 50/200

4P.Min. - 200

Gas : H₂ - 0.5 bar

Detektor : FID

Die Versuche bei Einsatz von reinem E- bzw. Z-Piperylen werden analog durchgeführt.

28. Sorbinsäure aus 94 durch Umsetzung mit MSA

2.0 g (3.4 mmol) 94 werden in 40 ml THF mit 0.67 g (6.8 mmol) MSA versetzt und unter Rückfluß 24h erhitzt. Das Solvens wird anschließend abgedampft und der Rückstand sublimiert (120°C, 10⁻⁴ bar).

Erhalten: 0.152 g (1.4 mmol; 40%) Sorbinsäure (IR-Vergleich).

C. Literaturverzeichnis

- 1) a) J. Tsuji,
"Organic Syntheses by Means of Transition Metal Complexes",
Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, 1975.
b) A. Nakamura und M. Tsutsui,
"Principles and Applications of Homogeneous Catalysis",
John Wiley and Sons; New York, Chichester, Brisbane,
Toronto, 1980.
- 2) G. Wilke,
in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis",
Vol. 3, S. 1, M. Tsutsui (Hrsg.), Plenum Press;
New York, London, 1979.
- 3) P. Heimbach und H. Schenkluhn,
Topics in Current Chem., 92 (1980) 45.
- 4) P. W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel", Vol. 2, S. 133,
Academic Press; New York, London, 1975.

G. Wilke,
Angew. Chem., 75 (1963) 10; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2
(1963) 105.

B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke,
E. G. Hoffmann und J. Brandt,
Liebigs Ann. Chem., 727 (1969) 143.

W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller und G. Wilke,
Liebigs Ann. Chem., 727 (1969) 161.
- 5) S. Inoue und N. Yamazaki,
"Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide",
Kodansha, Tokyo, Japan, 1982.
- 6) R. P. A. Sneed in
"Comprehensive Organometallic Chemistry" Bd. 8 S. 225,
F. G. A. Stone und E. Abel (Hrsg.), Pergamon Press;
Oxford, New York, 1982.
- 7) M. E. Vol'pin und I. S. Kolomnikov,
Pure Appl. Chem., 33 (1973) 567.
- 8) B. Denise und R. P. A. Sneed,
Chemtech, (1982) 108.
- 9) Ullmann,
4. Aufl. Bd. 12, S. 497.
Verlag Chemie; Weinheim, New York, 1976.

- 10) A. L. Lapidus und Y. Y. Ping,
Russian Chemical Reviews, 50 (1981) 63.
- 11) K. Weissmehl und H.-J. Arpe,
"Industrielle Organische Chemie", S. 155
Verlag Chemie; Weinheim, New York, 1978.
- 12) a) M. E. Vol'pin und I. S. Kolomnikov,
Organometal. React., 5 (1975) 313.

b) P. Braunstein,
Nachr. Chem. Techn. Lab., 29 (1981) 695.
- 13) M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forri
und M. Manassero,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1975) 636.
- 14) G. Fachinetti und C. Floriani,
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7405.
- 15) G. S. Bristow, P. B. Hitchcock und M. F. Lappert,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 1145.
- 16) J. C. Calabrese, T. Herskovitz und J. B. Kinney,
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 5914.
- 17) A. Behr,
in "Catalysis in C₁ Chemistry", S. 169,
W. Keim (Hrsg.), D. Reidel Publishing Co, 1983.
- 18) J. F. Kohnle, L. H. Slaugh und K. L. Nakamaye,
J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 5904.

A. Musco und A. Silvani,
J. Organomet. Chem., 88 (1975) C 41.
- 19) K. E. Atkins, W. E. Walker und R. M. Manyik,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1971) 330.
- 20) V. Grignard,
Ann. Chim., Ser. 7, 24 (1901) 433.
- 21) R. Eisenberg und D. E. Hendriksen,
Adv. Catal., 28 (1979) 79.
- 22) Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki und H. Hashimoto,
Chem. Lett., (1976) 863.
- 23) Y. Inoue, Y. Sasaki und H. Hashimoto,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1975) 718.

I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeveva und M. E. Vol'pin,
Izv. Akad. Nauk., Ser. Khim., (1972) 2329.
- 24) P. Haynes, L. H. Slaugh und J. F. Kohnle,
Tetrahedron Letters, (1970) 365.

- 25) Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto,
Bull. Chem. Soc. Japan, 53 (1980) 3329.
- 26) Y. Inoue, Y. Sasaki und H. Hashimoto,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 2375.
- A. Musco,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, (1980) 693.
- A. Behr und K. D. Juszak,
J. Organomet. Chem., 255 (1983) 263.
- 27) Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake und H. Hashimoto,
J. Chem. Soc., Chem Commun., (1979) 982.
- P. Binger und H.-J. Weintz,
Chem. Ber., 117 (1984) 654.
- 28) A. Döhring und P. W. Jolly,
Tetrahedron Letters, 21 (1980) 3021.
- 29) D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler,
Z. Chem., 23 (1983) 237.
- J. Chatt, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March,
R. Mason und D. J. Yarrow,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1974) 1033.
- 30) G. Burkhart und H. Hoberg,
Angew. Chem., 94 (1982) 75; Angew. Chem. Int. Ed.
Engl., 21 (1982) 76; Angew. Chem. Suppl., (1982) 147.
- 31) S. Stobbe,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1979.
- 32) a) J. Korff,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1977.
- b) G. Burkhart,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1980.
- c) B. W. Oster,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1983.
- 33) K. Issleib und G. Döll,
Chem. Ber., 96 (1963) 1544.
- 34) H. R. Christen,
"Grundlagen der organischen Chemie", 3. Aufl., S. 633,
Diesterweg, Salle; Frankfurt a. Main, 1975.
- 35) F. A. Cotton und G. Wilkinson,
"Anorganische Chemie", 4. Aufl., S. 1287,
Verlag Chemie; Weinheim, Deerfield Beach, Florida,
Basel, 1982.

- 36) P. W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel", Vol. 2, S. 1,
Academic Press; New York, London, 1975.
- 37) A. Nakamura und S. Otsuka,
J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 7262.

P. L. Bellon, S. Cenini, F. Demartin, M. Pizzotti und
F. Porta,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 265.
- 38) L. Fieser und M. Fieser,
"Reagents for Organic Synthesis", Bd 7, S. 287,
John Wiley and Sons; New York, Chichester, Brisbane,
Toronto, 1979.
- 39) H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und
M. J. Romão,
J. Organomet. Chem., im Druck.
- 40) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus
und D. Walther,
J. Organomet. Chem., 224 (1982) 81; dort weitere Lit;
vergl. auch Lit. 63)
- 41) M. D. Glick, R. L. Lintvedt, T. J. Anderson und J. L. Mack,
Inorg. Chem., 15 (1976) 2258.
- 42) A. Yamamoto, T. Yamamoto und S. Ikeda,
J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 3350.

K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto und J. K. Stille,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 54 (1981) 1857.
- 43) P. Binger, G. Schroth und J. McMeeking,
Angew. Chem., 86 (1974) 518,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 465.

M. J. Doyle, J. McMeeking und P. Binger,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976) 376.
- 44) P. W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel", Vol. 1, S. 271.
Academic Press; New York, London, 1975.
- 45) R. A. Ruden und R. Bonjouklian,
J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 6892.
- 46) J. J. Eisch und J. E. Galle,
J. Organomet. Chem., 96 (1975) C 23.

J. J. Eisch
Pure Appl. Chem., 56 (1984) 35.
- 47) W. Richter,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1979.

- 48) T. Yamamoto und A. Yamamoto,
Chem. Lett., (1978) 615.
- 49) C. A. Tolman,
J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 2780.
- 50) H. Takaya, M. Yamakawa und R. Noyori,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 852.
- 51) P. Binger,
Angew. Chem., 84 (1972) 352,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 309.
- 52) P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger
und Y.-H. Tsay,
J. Organomet. Chem., 135 (1977) 405.
- 53) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke,
Angew. Chem., 85 (1973) 1002.
- 54) J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith
und J. D. Roberts,
J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 7107.
- 55) C. A. Tolman,
Chem. Rev., 77 (1977) 314.
- 56) P. W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel", Vol. 1, S. 252,
Academic Press; New York, London, 1975.
- 57) K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke,
Angew. Chem., 85 (1973) 620.
- 58) E. K. Barefield und D. H. Busch,
Quart. Rev., 22 (1968) 457.
- 59) K. Issleib und R. Rieschel,
Chem. Ber., 98 (1965) 2086.
- 60) L. F. Fieser und M. Fieser,
Organische Chemie, S. 160,
Verlag Chemie; Weinheim, 1976.
- 61) E. Uhlig, G. Fehske und B. Nestler,
Z. Anorg. Allg. Chem., 465 (1980) 151.
- 62) T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya und A. Yamamoto,
J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7448.
- 63) K. Sümmermann,
Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Bonn, 1982.

- 64) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindqvist und L. Anderson,
J. Organomet. Chem., 240 (1982) 289; dort weitere Lit.;
vergl. auch Lit. 62).
- 65) D. Walther, E. Dinjus und V. Herzog,
Z. Chem., 23 (1983) 188.
- 66) H. Hoberg und B. W. Oster,
J. Organomet. Chem., 234 (1982) C 35.

H. Hoberg und B. W. Oster,
J. Organomet. Chem., 252 (1983) 359.
- 67) H. Hoberg und K. Sümmermann,
in Vorbereitung.
- 68) H. Hoberg und K. Sümmermann,
J. Organomet. Chem., 253 (1983) 383.

H. Hoberg und K. Sümmermann,
J. Organomet. Chem., 264 (1984) 379.

H. Hoberg und K. Sümmermann,
Z. Naturforschung, im Druck.
- 69) E. Uhlig und D. Walther,
Coord. Chem. Rev., 33 (1980) 3.
- 70) D. Walther und E. Dinjus,
Z. Chem., 22 (1982) 228.
- 71) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N. N. Thanh, W. Schade und I. Leban,
Z. Naturforsch., 38b (1983) 835.
- 72) K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto,
Chem. Lett., (1983) 115.
- 73) a) Ullmann,
4. Aufl., Bd 21, S. 613,
Verlag Chemie; Weinheim, Deerfield Beach, Florida,
Basel, 1982.

b) K. Weissmehl und H.-J. Arpe,
"Industrielle Organische Chemie", S. 177
Verlag Chemie; Weinheim, New York, 1978;
vergl. auch Lit. 73a).
- 74) a) H. J. Hagemeyer,
Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 765.

b) Celanese Corp. of Am., US-Pat. 3176042 (1959)

c) Ullmann,
4. Aufl., Bd 7, S. 80,
Verlag Chemie; Weinheim, 1974.

- 75) A. Noels und P. Lefebvre,
Tetrahedron Letters, 32 (1973) 3035.
- 76) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke,
Liebigs Ann. Chem., 150 (1966) 1.
- 77) K. Jonas,
J. Organomet. Chem., 78 (1974) 273.
- 78) K. Jonas,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1968.
- 79) W. H. Perkin,
Transactions Chem. Soc., LXIX (1896) 1479.
- 80) L. M. Jackman und J. W. Lown,
J. Chem. Soc., (1962) 3776.
- 81) J. P. Pavlik und J. Kwong,
J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 7914.

Lebenslauf

Name	Dietmar Schaefer
Geburtsdatum	13.10.1957
Geburtsort	Nümbrecht
Eltern	Ludwig Schaefer und Johanna, geb. Noss
Familienstand	verheiratet

Ausbildung

1964 - 1967	ev. Volksschule in Driesch
1967 - 1976	Hollenberg-Gymnasium in Waldbröl
14.06.1976	Reifeprüfung
1976/77 (WS)	Beginn des Chemiestudiums an der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms- Universität Bonn
27.04.1979	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juni/Juli 1981	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Sept. 1981 - März 1982	Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hoberg im Max-Planck- Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr
April 1982	Beginn der Doktorarbeit am Max-Planck- Institut für Kohlenforschung
1982 (WS)	Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum

